

Thèse présentée pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE**

*Spécialité : Sciences des Matériaux*

par

Muriel MATHERON

**Films mésoporeux hybrides  
organiques-inorganiques : synthèse, organisation  
des pores et application en optique ophtalmique**

Soutenue le 18 novembre 2005 devant le jury composé de :

Clément Sanchez	LCMC, CNRS, Paris	Président
Martine Lejeune	SPCTS, ENSCI, Limoges	Rapporteur
Eric Prouzet	IEM, CNRS, Montpellier	Rapporteur
John Biteau	Essilor International	
Thierry Gacoin	Ecole Polytechnique	
Jean-Pierre Boilot	Ecole Polytechnique	Directeur de thèse
Aline Brunet-Bruneau	LOS, Université Paris VI	Invitée



# Sommaire

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Stratégies pour la synthèse par voie sol-gel de films à bas indice de réfraction</b>	<b>3</b>
1.1 Lien entre l'indice de réfraction d'un matériau et sa composition . . . . .	5
1.1.1 Contributions microscopiques à la constante diélectrique . . . . .	5
1.1.2 Evolution de l'indice en fonction de la porosité . . . . .	7
1.1.3 Conclusion et objectifs . . . . .	8
1.2 Les couches minces poreuses élaborées par voie sol-gel : état de l'art . . . . .	9
1.2.1 Description d'un matériau poreux . . . . .	9
1.2.2 Les couches minces à porosité constitutive . . . . .	10
1.2.3 Les couches minces à porosité soustractive . . . . .	16
1.2.4 Conclusion . . . . .	22
1.3 Les films mésoporeux ordonnés comme couches bas indice . . . . .	23
1.3.1 Critères de choix des matériaux . . . . .	23
1.3.2 Utilisation des films mésoporeux en tant que couches bas indice ou basse constante diélectrique : état de l'art . . . . .	26
1.4 Conclusion . . . . .	30
Bibliographie . . . . .	31
<b>2 Films organisés de silice mésoporeuse pour l'élaboration de couches bas indice</b>	<b>37</b>
2.1 Synthèse de différentes mésostructures . . . . .	39
2.1.1 Etat de l'art au laboratoire . . . . .	39
2.1.2 Rôle de l'hygrométrie . . . . .	46
2.1.3 Conditions expérimentales de formation des structures . . . . .	52
2.1.4 Bilan . . . . .	54
2.2 Sélection des mésostructures candidates à l'élaboration de couches bas indice .	56
2.2.1 Méthodes d'élimination du tensioactif . . . . .	56
2.2.2 Compromis entre forte proportion de tensioactif et robustesse des struc- tures . . . . .	63
2.2.3 Films structurés par le copolymère : utilisation de techniques douces . .	68
2.2.4 Bilan . . . . .	69

2.3	Mise en œuvre de la structure hexagonale 3D en tant que couche bas indice . . .	70
2.3.1	Mise en évidence de la contamination des films . . . . .	70
2.3.2	Caractérisation de la porosité par ellipsométrie infrarouge et porosimé- trie ellipsométrique . . . . .	72
2.3.3	Méthodes envisagées pour stabiliser l'indice . . . . .	76
2.4	Conclusion . . . . .	78
	Bibliographie . . . . .	79
<b>3</b>	<b>Films mésoporeux structurés hydrophobes</b>	<b>83</b>
3.1	Méthodes de fonctionnalisation : état de l'art . . . . .	85
3.1.1	Fonctionnalisation par greffage post-synthétique . . . . .	85
3.1.2	Fonctionnalisation directe . . . . .	87
3.1.3	Comparaison du greffage post-synthétique et de la co-condensation . .	91
3.2	Fonctionnalisation par greffage post-synthétique . . . . .	92
3.2.1	Greffage post-synthétique en phase vapeur . . . . .	92
3.2.2	Greffage post-synthétique en phase liquide . . . . .	96
3.2.3	Comparaison des deux méthodes . . . . .	101
3.3	Fonctionnalisation directe . . . . .	103
3.3.1	Synthèse par co-condensation . . . . .	103
3.3.2	Synthèse en deux étapes . . . . .	112
3.3.3	Films hybrides mésoporeux . . . . .	133
3.4	Comparaison des différentes voies de fonctionnalisation . . . . .	136
3.5	Conclusion . . . . .	139
	Bibliographie . . . . .	140
<b>4</b>	<b>Utilisation d'une couche mésoporeuse hydrophobe pour l'élaboration d'un anti- reflets</b>	<b>145</b>
4.1	Sélection de la couche mésoporeuse bas indice hydrophobe . . . . .	147
4.1.1	Stabilité de l'indice . . . . .	147
4.1.2	Origine de la dérive d'indice . . . . .	149
4.1.3	Solutions envisagées permettant une limitation supplémentaire de l'évo- lution de l'indice . . . . .	150
4.2	Composition d'un verre ophtalmique . . . . .	153
4.3	Performances optiques de l'anti-reflets à bas indice mésoporeux . . . . .	156
4.3.1	Composition de l'anti-reflets . . . . .	156
4.3.2	Efficacité . . . . .	157
4.3.3	Stabilité . . . . .	158
4.4	Résistance mécanique de l'empilement ophtalmique . . . . .	160
4.4.1	Propriétés mécaniques intrinsèques des couches mésoporeuses . . . . .	160
4.4.2	Résistance à la rayure de l'empilement ophtalmique traité par l'anti-reflets	164

4.4.3	Résultats aux tests empiriques d'usure . . . . .	166
4.5	Conclusion . . . . .	167
	Bibliographie . . . . .	168
	<b>Conclusion</b>	<b>171</b>
<b>A</b>	<b>Techniques de caractérisation structurale</b>	<b>177</b>
A.1	Diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano . . . . .	177
A.2	Diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) . . . .	179
A.3	Microscopie électronique en transmission . . . . .	180
<b>B</b>	<b>Ellipsométrie spectroscopique UV-visible</b>	<b>181</b>
<b>C</b>	<b>Caractérisation de la morphologie poreuse</b>	<b>185</b>
C.1	Ellipsométrie infrarouge . . . . .	185
C.2	Porosimétrie ellipsométrique . . . . .	186
<b>D</b>	<b>Détermination des propriétés mécaniques des couches</b>	<b>189</b>
D.1	Nanoindentation . . . . .	189
D.2	Tests empiriques d'usure . . . . .	192



# Introduction

En optique ophtalmique, les revêtements anti-reflets sont constitués d'un empilement de couches successivement à haut et bas indice de réfraction, d'épaisseur contrôlée. Cet empilement produit des interférences destructives à l'origine de l'effet anti-reflets. L'efficacité est d'autant plus importante que la différence d'indice est élevée. Actuellement, les couches bas indice sont composées de silice évaporée sous vide, d'indice environ 1,45. L'utilisation de films de silice poreuse devrait permettre de baisser l'indice de façon significative. Ainsi, l'obtention de couches d'indice entre 1,20 et 1,30 devrait se traduire par un accroissement très net de l'efficacité des revêtements anti-reflets.

Les films de silice poreuse intéressent également le domaine de la microélectronique. A court terme, il devient en effet nécessaire de trouver des matériaux à basse constante diélectrique (*low- $\kappa$* ) pour remplacer la silice dense comme isolant dans les interconnexions. Les matériaux poreux permettent d'atteindre des valeurs de constante diélectrique inférieure à 2, contre 3,8 pour la silice dense.

Le procédé sol-gel permet d'élaborer des couches inorganiques ou hybrides organiques-inorganiques de porosité et d'épaisseur contrôlables. En particulier, les films mésoporeux structurés font l'objet d'un nombre croissant d'études depuis leur découverte en 1994. Elaborés par polymérisation de précurseurs inorganiques à basse température autour d'une phase micellaire auto-organisée, ces matériaux possèdent une mésoporosité monodisperse, contrôlable (typiquement entre 2 et 30 nm) et une très forte porosité, qui atteint facilement 50%. Initialement préparés sous forme de poudres, puis par la suite de films minces, ces matériaux peuvent présenter différentes morphologies de pores. Leurs applications sont potentiellement très vastes : supports pour la catalyse, membranes de filtration, capteurs...

Dans la pratique, l'utilisation réelle de ces matériaux est très limitée. Il existe peu d'exemples de réalisations concrètes d'applications, malgré l'utilisation courante du procédé sol-gel dans certains procédés industriels. Aussi bien en microélectronique qu'en optique ophtalmique, qui est le domaine qui nous intéresse ici, l'utilisation des couches mésoporeuses se heurte à deux limitations : d'une part, les films doivent résister à des sollicitations mécaniques importantes (liées aux procédés ultérieurs de fabrication des composants dans le cas de la microélectronique

et à une manipulation quotidienne dans le cas des verres ophtalmiques) et d'autre part, il existe un problème de vieillissement des couches, qui induit une détérioration rapide des propriétés recherchées. Ces questions seront abordées en détail dans cette étude.

Le premier chapitre de ce manuscrit expose les différentes voies d'élaboration de films poreux par le procédé sol-gel et montre les avantages apportés par l'utilisation de couches mésoporeuses structurées par des tensioactifs. Ainsi, tout au long de ce travail, nous nous sommes attachés à préparer des films les mieux ordonnés possible. Par ailleurs, nous avons choisi des procédés d'élaboration compatibles avec la faible stabilité thermique des substrats ophtalmiques organiques.

La partie suivante décrit la synthèse de films de silice mésoporeuse présentant des morphologies poreuses variées et le choix, parmi l'ensemble de ces structures, de celles dont la robustesse et la porosité finale conviennent pour l'élaboration de couches à bas indice de réfraction.

Le troisième chapitre a pour objectif la préparation de couches dont le vieillissement est limité. Cet objectif s'inscrit dans le cadre plus général de la synthèse de couches mésoporeuses les plus hydrophobes et les mieux organisées possible.

Cette étude aboutit sur l'élaboration d'un anti-reflets intégrant une couche mésoporeuse, déposée sur un empilement ophtalmique réel. Le système ainsi réalisé est caractérisé en termes de performances optiques et de tenue mécanique.



# **Chapitre 1**

## **Stratégies pour la synthèse par voie sol-gel de films à bas indice de réfraction**

L'objectif de cette partie bibliographique est de donner une vue d'ensemble des différentes voies d'élaboration de couches minces à bas indice de réfraction, synthétisées par voie sol-gel.

Les contraintes portant sur la composition chimique des couches seront tout d'abord exposées, puis les solutions apportées plus particulièrement par le procédé sol-gel seront décrites. Le cas particulier des films mésoporeux structurés par des tensioactifs sera abordé en fin de chapitre.



## 1.1 Lien entre l'indice de réfraction d'un matériau et sa composition

La réponse des matériaux à un champ électrique (excitation lumineuse) fait intervenir des phénomènes microscopiques. Les charges se déplacent à l'échelle atomique, et il apparaît ainsi des dipôles électriques : le milieu se polarise.

Le moment dipolaire moyen par unité de volume, décrit par le vecteur polarisation  $\vec{P}$ , est relié à l'excitation électrique par l'intermédiaire de la constante diélectrique relative du milieu  $\epsilon_r$ , selon l'expression :

$\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon_r - 1) \vec{E}$  où  $\epsilon_0$  désigne la permittivité du vide. La constante diélectrique reflète la capacité du milieu à se polariser.

Aux longueurs d'ondes de l'optique, l'indice  $n$  du matériau vaut alors  $n^2 = \epsilon_r$ .

### 1.1.1 Contributions microscopiques à la constante diélectrique

Dans un milieu diélectrique ( $\epsilon_r > 1$ ), il existe plusieurs mécanismes microscopiques de polarisation. Ils peuvent être classés de la façon suivante [1] :

- la *polarisation d'orientation* concerne les molécules ayant un moment dipolaire permanent. Sous l'effet du champ électrique, les molécules s'orientent selon l'axe du champ ;
- la *polarisation de distorsion* ou *ionique* intervient le plus souvent dans les milieux possédant des liaisons ioniques. Elle provient du déplacement relatif des anions et cations les uns par rapport aux autres ;
- la *polarisation électronique* décrit le déplacement du nuage électronique lié à un noyau donné, considéré comme fixe sur une échelle de temps court. Le barycentre des charges négatives ne coïncide plus avec la position du noyau, d'où l'apparition d'un moment dipolaire.

Ces différents phénomènes physiques apparaissent dans des gammes de fréquences distinctes (cf. figure 1.1). La polarisation électronique a le temps de réponse le plus court, puisque seul le mouvement d'électrons est impliqué. La polarisation ionique a un temps de réponse plus long car elle fait intervenir le déplacement d'ions. Typiquement, la fréquence de résonance de la polarisation électronique est dans l'UV ( $10^{15}$  Hz,  $\lambda \approx 300$  nm.). Aux fréquences optiques ( $10^{14}$  Hz), seule la polarisation électronique contribue à la constante diélectrique. En microélectronique (1 MHz), il faut prendre en compte toutes les contributions précédemment citées.

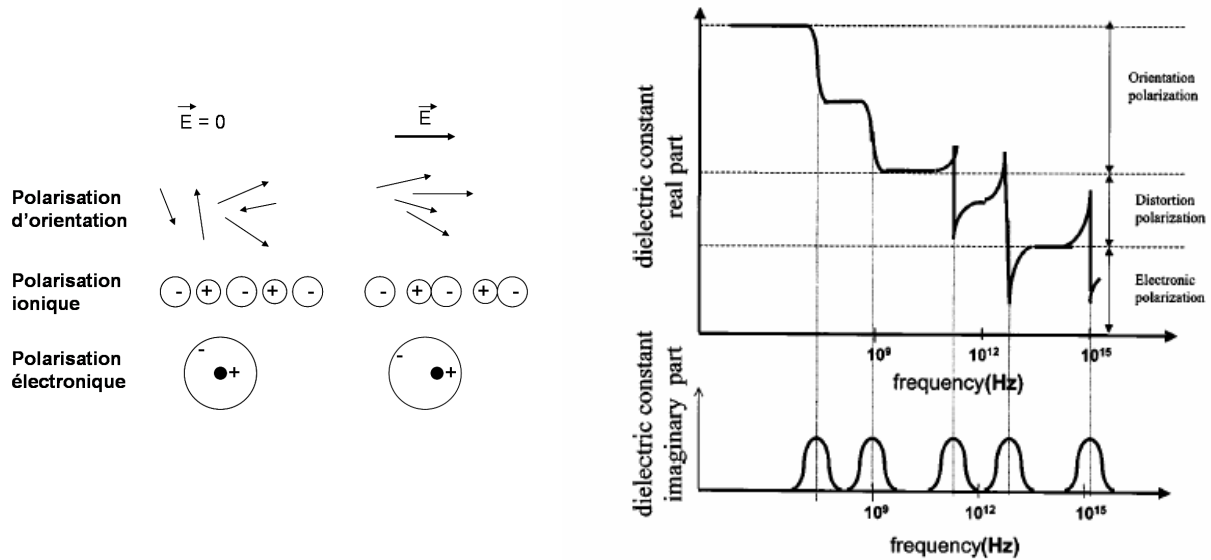


FIG. 1.1 – Contribution des différents phénomènes de polarisation microscopique à la constante diélectrique en fonction de la fréquence (schéma d'après Maex *et al.* [2]).

La relation de Clausius-Mossotti donne une expression de la constante diélectrique en fonction de la polarisabilité électronique  $\alpha$  :  $\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N\alpha}{3\epsilon_0}$  où  $N$  désigne le nombre d'entités polarisables par unité de volume. En faisant intervenir l'indice, on obtient la formule de Lorenz-Lorentz :  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N\alpha}{3\epsilon_0}$ . L'indice est donc une fonction croissante de  $\alpha$  et de  $N$ .

L'obtention de matériaux à bas indice de réfraction nécessite donc d'utiliser des atomes ayant une faible polarisabilité électronique, c'est-à-dire un nuage électronique peu déformable. Les atomes légers seront donc très recherchés. C'est pourquoi le fluor et le carbone sont très utilisés en microélectronique pour diminuer la constante diélectrique [2]. Par ailleurs, l'équation de Lorenz-Lorentz montre clairement la dépendance de l'indice avec la densité du matériau. On aura donc intérêt à choisir des matrices les moins denses possibles.

Parmi les solides organiques (polymères), les polymères fluorés comme les téflons ont un indice de 1,29-1,32. Le matériau minéral ayant l'indice le plus bas est le fluorure de magnésium  $\text{MgF}_2$  :  $n = 1,39$ . Il a beaucoup été utilisé pour la fabrication de couches anti-reflets sur les substrats optiques minéraux. Actuellement, les couches bas indice utilisées en optique ophtalmique sont constituées de silice déposée par voie physique, d'indice 1,40-1,45. Les oxydes d'autres métaux de transition ont un indice en général plus élevé.

Dans la suite de ce travail, nous nous intéressons à des matériaux à matrice de silice et leurs dérivés (silice modifiée par des groupements organiques, carbonés et/ou fluorés). Afin de minimiser la densité et donc l'indice, nous cherchons à introduire de la porosité. Le paragraphe suivant décrit l'évolution de l'indice du matériau en fonction de la fraction volumique poreuse.

### 1.1.2 Evolution de l'indice en fonction de la porosité

Le matériau est constitué d'un squelette d'indice  $n_{sk}$  avec une fraction volumique de pores notée  $p$ . Les pores sont vides. Nous décrivons les modèles qui permettent de rendre compte de l'évolution de l'indice du matériau effectif en fonction de la porosité.

*Remarque :* dans toute la suite, les pores sont supposés de taille caractéristique négligeable devant les longueurs d'onde du visible afin d'éviter tout phénomène de diffusion.

La polarisabilité électronique volumique du matériau vaut :  $\alpha = (1 - p)\alpha_{sk}$ . On obtient ainsi l'expression du modèle de Lorenz-Lorentz :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = (1 - p) \frac{n_{sk}^2 - 1}{n_{sk}^2 + 2}$$

La porosité est reliée au carré de l'indice.

D'après l'approximation du milieu effectif de Bruggeman [3] :

$$p \frac{1 - n^2}{1 + 2n^2} + (1 - p) \frac{n_{sk}^2 - n^2}{n_{sk}^2 + 2n^2} = 0$$

En exprimant la porosité en fonction de l'indice, on obtient une équation faisant apparaître  $n^4$ .

La figure 1.2 montre l'évolution de l'indice en fonction de la porosité pour une matrice de silice ( $n_{sk} = 1,46$ ), calculée en utilisant différents modèles.

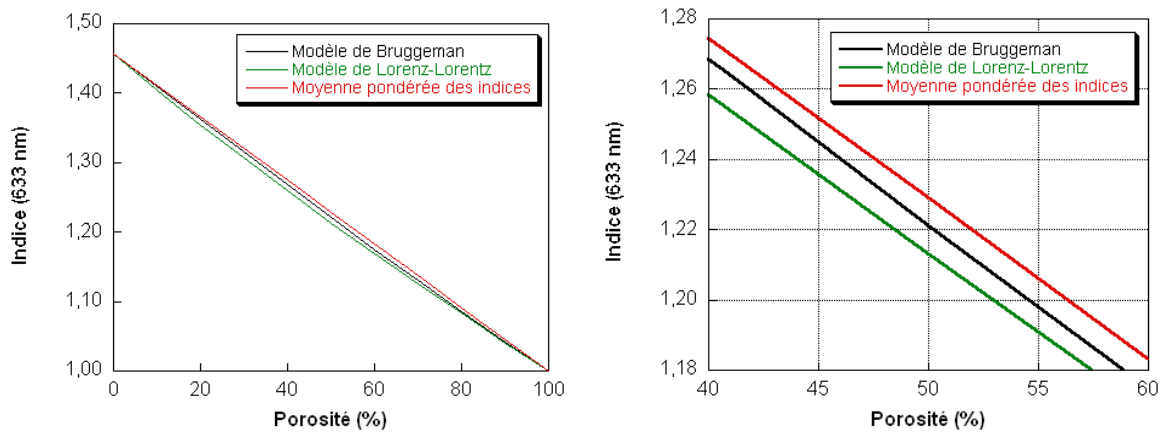


FIG. 1.2 – Calcul, d'après différents modèles, de l'évolution de l'indice en fonction de la porosité pour une matrice de silice ( $n_{sk} = 1,46$ ). La figure de droite présente en détail la zone où l'écart entre les modèles est le plus élevé.

L'utilisation d'une approximation linéaire induit une erreur qui n'est que de quelques % par rapport aux modèles de Bruggeman ou Lorenz-Lorentz. Ceci provient du fait que l'indice de la matrice n'est pas très éloigné de celui des pores.

En première approximation, dans une matrice de silice, l'indice décroît linéairement avec la porosité. Il faut donc préparer des matériaux les plus poreux possible.

### **1.1.3 Conclusion et objectifs**

L'obtention de matériaux bas indice nécessite l'utilisation de matrices peu denses, constituées d'atomes "légers" (2-3 premières lignes du tableau périodique), dont le nuage électronique est peu déformable. L'introduction de porosité dans ces matrices permet de faire décroître l'indice de façon quasi linéaire.

Notre objectif est de préparer des couches minces les plus poreuses possible, à base de silice éventuellement modifiée par des groupements organiques. Compte tenu du fait que dans l'application finale souhaitée, ces couches sont destinées à être les derniers revêtements déposés à la surface d'une lentille ophtalmique, il faudra également considérer leur tenue mécanique vis-à-vis des agressions issues d'une manipulation quotidienne. La partie qui suit recense les différentes voies d'élaboration de couches minces poreuses par le procédé sol-gel.

## 1.2 Les couches minces poreuses élaborées par voie sol-gel : état de l'art

### 1.2.1 Description d'un matériau poreux

Un matériau poreux (cf. figure 1.3) est entièrement décrit par :

- la porosité totale (fraction volumique de pores) ;
- la morphologie des pores ;
- la taille moyenne des pores et la dispersion en taille ;
- la connectivité des pores entre eux ;
- la connectivité avec le milieu extérieur (porosité ouverte ou fermée) ;
- l'homogénéité de la distribution du volume poreux au sein de la matrice.

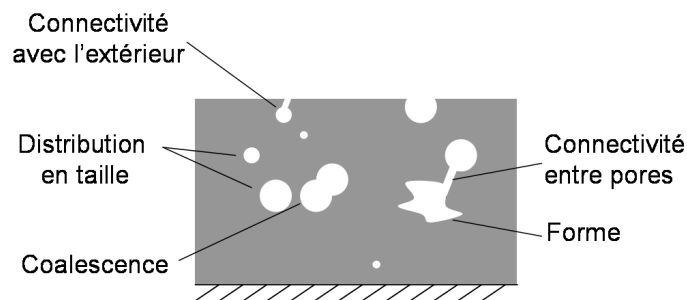


FIG. 1.3 – Représentation schématique d'un film poreux sur substrat.

En termes d'indice, la valeur de la porosité totale est la seule donnée à prendre en compte, cependant les autres paramètres décrits ci-dessus peuvent avoir une influence significative sur d'autres propriétés du matériau (propriétés mécaniques notamment).

La caractérisation complète d'un matériau poreux est complexe et nécessite de combiner différentes techniques d'analyse. Dans cette partie, nous nous limiterons donc à décrire les matériaux en termes de porosité totale et de taille de pores. Les pores de diamètre inférieur à 2 nm sont appelés *micropores*. Les pores de diamètre compris entre 2 et 50 nm sont des *mésopores*. Au-delà on parle de *macropores*. Pour des raisons de transparence optique, les matériaux que nous cherchons à élaborer ne contiendront pas de macropores (absence de diffusion dans le visible).

Les films poreux seront classés en deux grandes catégories : les films à *porosité constitutive*, pour lesquels la porosité est issue directement de la synthèse, et les films à *porosité soustractive*, pour lesquels la porosité résulte de la dégradation sélective d'une partie du matériau originel.

### 1.2.2 Les couches minces à porosité constitutive

Le procédé sol-gel est connu pour permettre l'élaboration de structures minérales massives extrêmement poreuses telles les aérogels. Ce procédé permet également la préparation de couches minces plus ou moins poreuses. Dans cette partie, nous rappelons brièvement le principe de ce procédé, puis nous exposons plus précisément les paramètres permettant de contrôler la porosité au cours de la synthèse de couches minces.

Le procédé sol-gel consiste à faire polymériser en solution des précurseurs inorganiques ou organiques-inorganiques, afin d'obtenir un réseau minéral à une température proche de l'ambiante. Un sol est constitué d'objets polymériques nanométriques, en suspension dans un solvant. Les couches minces sont préparées par dépôt de ce sol sur un substrat. C'est au cours du dépôt ou après celui-ci qu'a lieu la gélification, c'est-à-dire la percolation des amas polymériques. Les paramètres qui permettent de contrôler la fabrication de couches poreuses sont les suivants :

- nature du précurseur, notamment sa morphologie ;
- conditions de synthèse du sol ;
- conditions de dépôt et de séchage des couches ;
- conditions de réticulation.

#### 1.2.2.1. Nature du précurseur

Dans toute la suite, nous nous intéresserons uniquement à des précurseurs de silice et leurs dérivés.

La matrice de silice est traditionnellement élaborée par hydrolyse-condensation d'alcoxydes de silicium, comme le TEOS (tétraéthoxysilane  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ). Ces alcoxydes s'hydrolysent et se condensent en présence d'eau :

- hydrolyse :  $\equiv\text{Si}-\text{OR} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{ROH}$
- condensation :  $\equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{HO}-\text{Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{H}_2\text{O}$   
ou  $\equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{RO}-\text{Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{ROH}$ .

La matrice obtenue est amorphe, de densité comprise classiquement entre 2,1 et 2,3 g/cm<sup>3</sup>. L'atome de silicium est au centre d'une structure tétraédrique (tétraèdre  $\text{SiO}_4$ ).

Des matrices hybrides organiques-inorganiques peuvent être préparées avec des précurseurs de type  $\text{R}'-\text{Si}(\text{OR})_3$ , où  $\text{R}'$  est un groupement organique (alkyle, aryle...). La liaison  $\text{Si}-\text{R}'$  n'est pas affectée par les réactions d'hydrolyse-condensation. L'introduction du groupement  $\text{R}'$  permet de baisser la densité de la matrice finale par encombrement stérique et par effet de volume libre. Ainsi, des films à base de méthyltriéthoxysilane (MTEOS) ont un indice plus faible que



des films élaborés à base de TEOS : 1,38-1,39 contre 1,46 [4]. De plus, le remplacement d'une liaison Si-O par Si-C qui est moins polarisable permet de diminuer la constante diélectrique (diminution de la polarisation de distorsion) [2].

La classe des précurseurs "pontés" désigne les dérivés de formule générale  $(RO)_3Si-R'-Si(OR)_3$ , où R est un groupement alkyle, et R' représente le plus souvent  $CH_2-CH_2$ ,  $C_6H_4$ ... Il faut souvent les synthétiser. Peu d'articles décrivent l'élaboration de films à partir de ces précurseurs [5], [6].

Les précurseurs polysilsesquioxanes (SSQ) sont des polymères précondensés, de formule générale  $(RSiO_x)_n$ , où R désigne un groupement organique non hydrolysable et  $x$  est compris entre 1 et 2. Les substituants R sur le silicium sont souvent un atome d'hydrogène (matrice HSQ), un groupement méthyle (MSQ), aryle... Ces précurseurs peuvent prendre diverses formes : polymères linéaires à double-chaînes, structures polycycliques [7]... La figure 1.4 montre une structure polycyclique "cage", un cas particulier des POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes). Huit atomes de silicium sont placés aux sommets d'une structure cubique, moins dense qu'un assemblage optimal d'unités tétraédriques  $SiO_4$ .

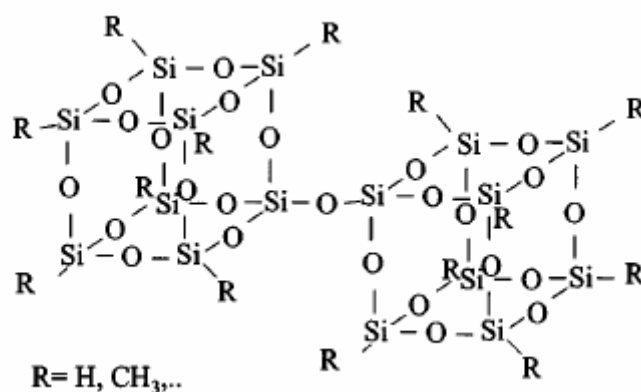


FIG. 1.4 – Précurseurs silsesquioxanes de structure "cage" (schéma d'après Maex *et al.* [2]).

Grâce à cette structure peu dense et à la présence du groupement méthyle, les matrices MSQ ont une densité de  $1,3 \text{ g/cm}^3$  et une constante diélectrique proche de 2,6-2,8 [8] contre 3,8 pour la silice amorphe. L'indice de réfraction est de l'ordre de 1,40 [9].

#### 1.2.2.2. Conditions de synthèse du sol

Les réactions d'hydrolyse et de condensation sont catalysées en milieu acide ou basique. La figure 1.5 montre la dépendance en pH de ces réactions.

La catalyse basique favorise la réticulation, tandis que la catalyse acide favorise la condensation en bout de chaîne. En milieu basique, les espèces obtenues sont des entités de silice très ramifiées, denses, alors qu'en milieu acide les objets formés sont des polymères peu denses. La

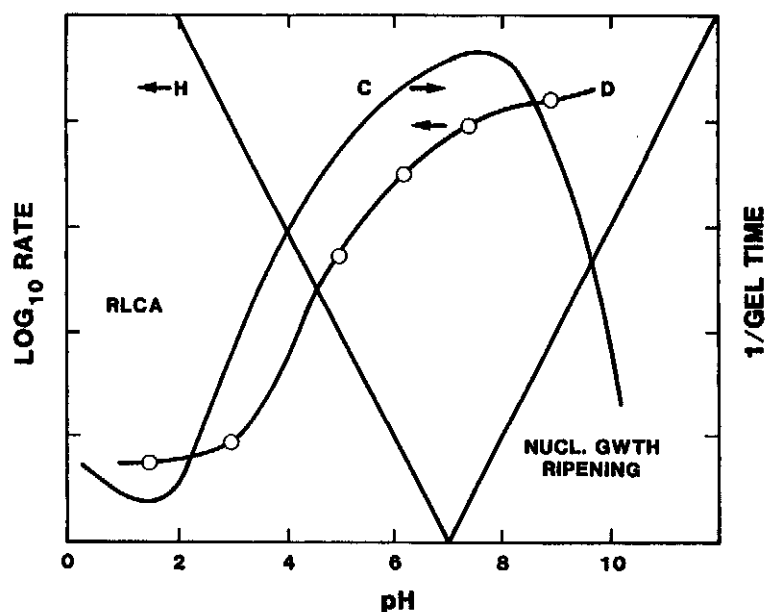


FIG. 1.5 – Représentation schématique de la dépendance en pH des vitesses relatives d'hydrolyse (H), de condensation (C) et de dissolution (D) du TEOS, d'après Brinker [10].

quantité d'eau dans le milieu influence aussi la morphologie des amas obtenus [10]. Lorsque la quantité d'eau est surstœchiométrique, les amas formés sont peu denses. En revanche, un sol sous-stœchiométrique favorise la croissance d'objets plus denses.

Dans certains cas (catalyse acide, quantité d'eau suffisante), il est possible de former des objets fractals. La dimension fractale  $d_f$  des amas, qui peut être mesurée par diffusion des rayons X aux petits angles, est typiquement autour de 2. La masse volumique de ces objets varie comme  $(1/r)^{3-d_f}$  : ainsi plus ils sont gros, moins ils sont denses. Brinker *et al.* [10] ont préparé des films à partir de ce type d'amas ; ils observent une diminution de l'indice de réfraction au fur et à mesure de la croissance de ces objets (*cf.* figure 1.6).

Des films poreux peuvent aussi être préparés à partir de billes de silice colloïdale élaborées en milieu basique [11] (*cf.* figure 1.7.a). La porosité résulte alors de l'espace entre les particules. Afin d'obtenir une porosité suffisante, il faut éviter d'empiler les billes suivant un empilement compact (qui correspondrait à une porosité théorique de seulement 24%). Cependant, il est souvent nécessaire d'ajouter un liant pour accroître la cohésion entre les particules et améliorer la tenue mécanique. Lange *et al.* utilisent pour ce faire un polymère organique [12].

Une autre solution consiste à disperser des clusters poreux dans une matrice plus dense (*cf.* figure 1.7.b), préparée à partir d'oligomères linéaires (hydrolyse en milieu acide). Les clusters sont constitués d'espèces très ramifiées condensées en milieu basique (le plus souvent du MTEOS) [13]-[15]. Les indices obtenus valent entre 1,05 et 1,25.

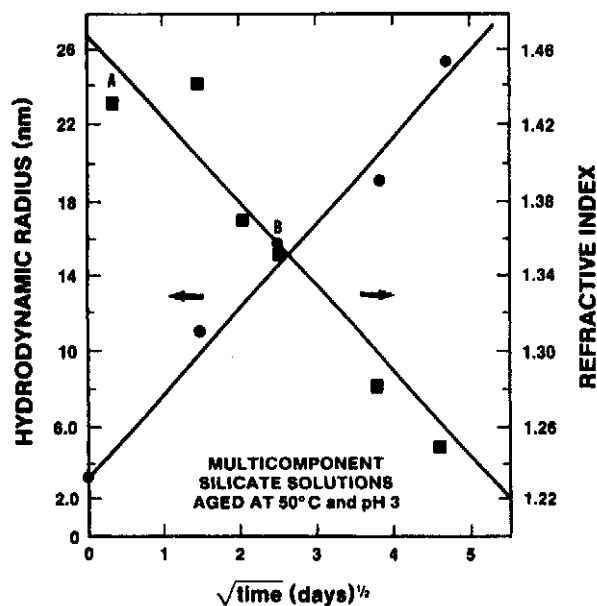


FIG. 1.6 – Indice de réfraction de films de silice déposés par spin-coating à partir d'un sol élaboré en milieu acide (d'après Brinker *et al.* [10]). La porosité du film croît parallèlement à la taille des amas.

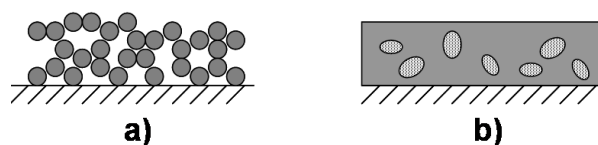


FIG. 1.7 – **a)** Film obtenu par dépôt de billes de silice colloïdale. **b)** Dispersion d'entités poreuses au sein d'une matrice dense.

### 1.2.2.3. Conditions de dépôt et de séchage

Les techniques de dépôt telles que la centrifugation et le trempage (spin- et dip-coating) permettent la mise en forme rapide de couches minces. Sauf procédure expérimentale particulière, le dépôt s'accompagne d'un séchage de la couche (cf. figure 1.8). La condensation du réseau et l'évaporation du solvant sont simultanées. En termes de porosité, ces deux effets sont antagonistes : l'évaporation induit la densification de la couche (*retrait*), tandis que la condensation a tendance à rigidifier la structure, qui est alors plus capable de résister au départ du solvant.

Au moment de la gélification, les amas présents dans le sol ont percolé et forment un réseau polymérique qui occupe tout l'espace. Le réseau est mouillé avec le solvant (jusqu'à 99% du volume du film). A ce stade, la polymérisation du réseau est loin d'être achevée. Celui-ci est encore très fragile, et l'évaporation du solvant peut faire écrouler le film à cause des forces capillaires. En effet, l'apparition d'un ménisque à l'interface liquide-vapeur est à l'origine de contraintes très fortes sur le réseau qui peuvent causer des ruptures.

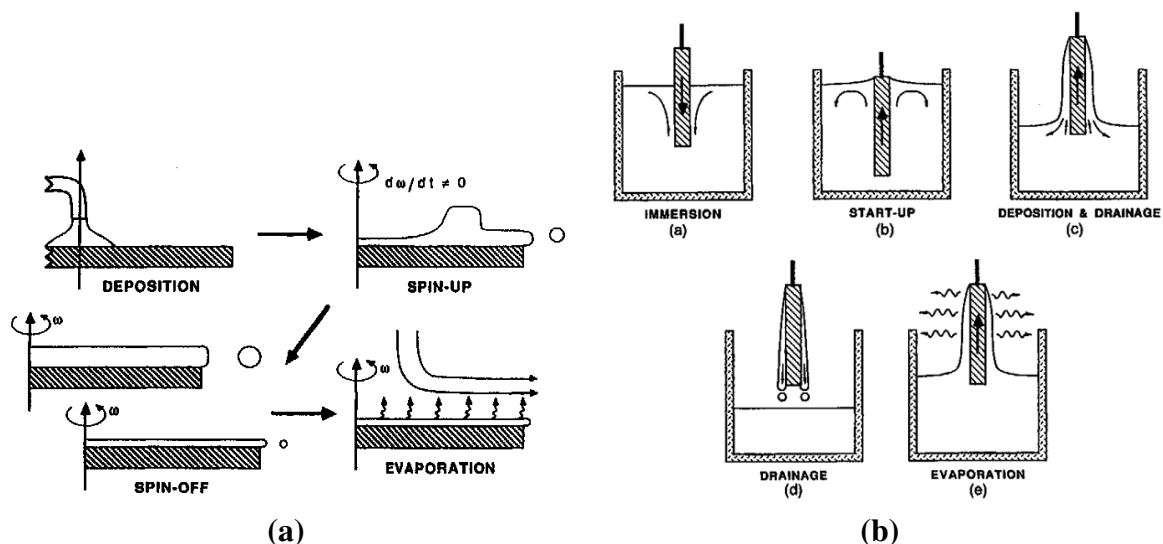


FIG. 1.8 – Etapes du dépôt par spin- (a) et dip-coating (b), d'après Brinker-Scherer [10].

Afin de minimiser le retrait, on peut :

- augmenter la vitesse de condensation au moment du dépôt, afin de renforcer le réseau avant le départ du solvant ;
- contrôler la vitesse de séchage, par exemple en modifiant l'atmosphère environnant le film pendant le dépôt ;
- sécher le film, juste après gélification, dans des conditions supercritiques.

La vitesse de condensation est gouvernée par le pH du milieu. Brinker *et al.* [10] augmentent la vitesse de gélification en modifiant le pH du sol juste avant dépôt. Ils obtiennent ainsi des couches dont la porosité passe de 5 à 30% (cf. figure 1.9).

La vitesse de séchage du film croît avec la tension de vapeur du solvant. Ainsi, choisir le 1-butanol plutôt que l'éthanol permet de ralentir le séchage [16]. Un solvant à point d'ébullition élevé donne même la possibilité d'effectuer une consolidation thermique du réseau, avant l'élimination du solvant par chauffage à une température supérieure à son point d'ébullition [17].

On peut aussi diminuer les contraintes capillaires en augmentant l'angle de contact du solvant sur la surface du matériau poreux. Cette méthode est utilisée pour sécher des gels de silice à pression ambiante, la surface des gels étant au préalable modifiée par des fonctions organiques [18], [19]. On peut aussi appliquer aux couches minces la technique de séchage supercritique, employée pour la préparation d'aérogels (massifs), qui permet de s'affranchir des contraintes capillaires en éliminant le solvant sans apparition d'une interface liquide-vapeur. Le dépôt du film a lieu dans une enceinte dont l'atmosphère est saturée en solvant afin d'éviter toute évaporation. L'atmosphère contient également des traces de base qui catalyse la condensation du

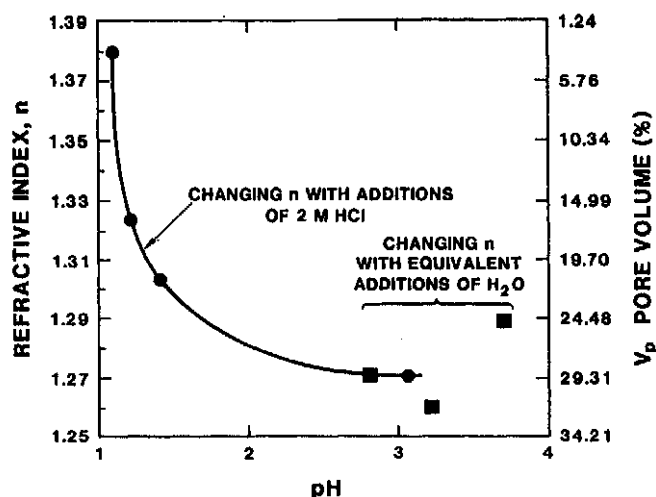


FIG. 1.9 – Indice de réfraction de films de silice déposés par spin-coating à partir d'un sol élaboré en milieu acide (d'après Brinker *et al.* [10]). La vitesse de gélification au moment du dépôt est modifiée par changement du pH du sol juste avant dépôt.

réseau. On procède ensuite à un échange de solvant (typiquement éthanol-acétone- $\text{CO}_2$ ) puis au séchage supercritique. La technique nécessite une mise en œuvre assez longue, mais les films ainsi obtenus ont des porosités qui peuvent atteindre 96%, l'indice de réfraction correspondant valant 1,01 [20].

#### 1.2.2.4. Conclusion

Le procédé sol-gel permet la fabrication de couches minces poreuses. La porosité dépend du choix du précurseur, de la morphologie des entités polymériques synthétisées, et des conditions de dépôt. La catalyse acide, qui est la plus appropriée pour la synthèse de couches minces, peut conduire à des espèces polymériques fractales très poreuses. Lors du dépôt, séchage et condensation ont lieu simultanément, mais on peut ajuster leurs vitesses respectives en jouant sur les conditions de dépôt. On parvient ainsi à préserver la porosité des entités fabriquées dans le sol. La taille des pores couvre le domaine microporeux jusqu'à quelques nanomètres.

La figure 1.10 montre le lien entre la porosité totale et la taille moyenne des pores dans divers matériaux sol-gel à porosité constitutive. On constate que la porosité et la taille des pores ne peuvent pas être contrôlées indépendamment : augmenter la porosité passe nécessairement par une augmentation de la taille des pores. Celle-ci s'accompagne d'un élargissement de la distribution en taille des pores. Nous verrons dans la partie suivante que certains matériaux à porosité soustractive permettent au contraire d'augmenter la porosité totale sans modifier la taille des pores.

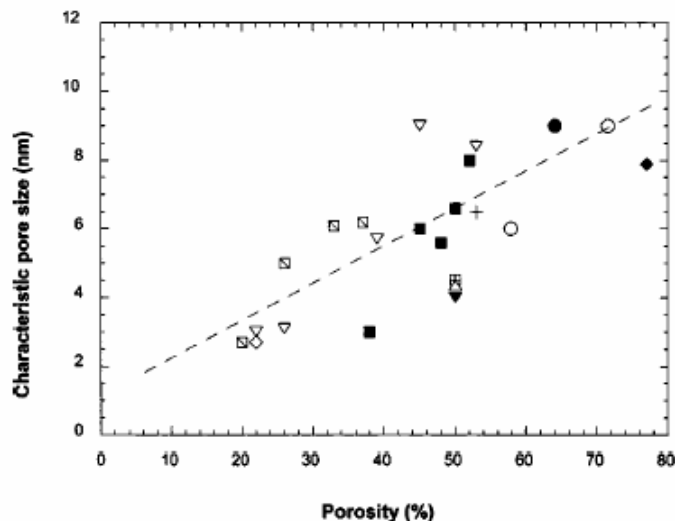


FIG. 1.10 – Taille des pores moyenne en fonction de la porosité totale pour différents matériaux sol-gel à porosité constitutive. Figure citée par Maex *et al.* [2].

### 1.2.3 Les couches minces à porosité soustractive

#### 1.2.3.1. Principe

Les couches minces à porosité soustractive sont issues d'une synthèse en deux étapes : préparation d'une couche mince dense, puis élimination sélective d'un constituant du matériau, ce qui crée la porosité (figure 1.11).

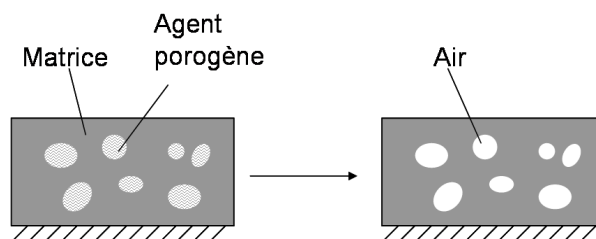


FIG. 1.11 – Principe d'élaboration de couches à porosité soustractive.

Dans le cas des matrices sol-gel, des entités "sacrificielles" sont additionnées au sol avant la mise en forme de la couche. Ces *agents porogènes* sont le plus souvent des macromolécules organiques : polymères [21], [22], sucres [23], tensioactifs [24]-[26]...

Le porogène organique est alors éliminé en utilisant l'une des techniques suivantes :

- calcination (traitement thermique haute température) ;
- oxydation douce : traitement plasma [22], UV-ozone [27] ;
- solubilisation : solvant organique usuel dans des conditions ambiantes [23], CO<sub>2</sub> à l'état supercritique [21]...

Le choix de la méthode d'élimination dépend principalement de la sensibilité de la matrice et du degré de retrait toléré lors du traitement. L'avantage par rapport à la porosité constitutive réside dans la possibilité d'introduire une porosité supplémentaire au sein d'une matrice qui peut être déjà poreuse. On atteint ainsi des niveaux de porosité importants (typiquement 50%) sans difficulté.

Certaines macromolécules, ou associations de molécules, possèdent la propriété d'auto-assemblage. La porosité obtenue est alors l'empreinte non pas d'une molécule mais de plusieurs molécules. Les couches obtenues sont *mésoporeuses* : diamètre des pores  $> 2$  nm. L'utilisation de tensioactifs conduit à des couches dont les mésopores sont monodisperses et organisés en structures périodiques.

### **1.2.3.2. Agent porogène non tensioactif**

Les macromolécules organiques utilisées sont les suivantes : sucres [23] (en particulier les cyclodextrines [28]), poly(alkylène glycols) [21]... La principale difficulté consiste à effectuer une bonne dispersion des molécules au sein de la matrice : il faut en effet éviter les séparations de phases macroscopiques, et une agrégation trop avancée des molécules. Il faut donc contrôler finement les interactions porogène-matrice par rapport aux interactions intermoléculaires porogène-porogène.

La chimie des dendrimères permet de concevoir exactement le porogène souhaité, en choisissant le type de groupement fonctionnel qui sera incorporé à la molécule génération après génération, notamment le groupement fonctionnel de surface [29]-[31], [9]. Une autre solution pour assurer la bonne dispersion du porogène consiste à l'attacher au squelette de la matrice de façon covalente [32].

#### **1.2.3.2.a. Couches à agent porogène non lié à la matrice**

Dans ce type de matériaux, la taille, la forme, la dispersion en taille des pores ainsi que la porosité totale dépendent de la concentration en porogène.

La figure 1.12 présente les isothermes d'adsorption d'azote effectuées sur des poudres micro et mésoporeuses avec l'acide di-benzoyl tartarique comme porogène. Aux faibles concentrations en porogène, l'isotherme est caractéristique d'un matériau microporeux (diamètre des pores  $< 2$  nm), ensuite la condensation capillaire à pressions intermédiaires révèle la présence de mésopores (diamètre  $> 2$  nm). Ceci suggère que les pores sont l'empreinte d'agrégats dont la taille augmente avec la concentration en porogène. Zheng *et al.* [33] ont eux aussi observé le passage de matériaux microporeux à mésoporeux en augmentant la concentration en acide hydroxyacétique.

Sur la figure 1.12, on constate également que le volume poreux total croît avec la teneur

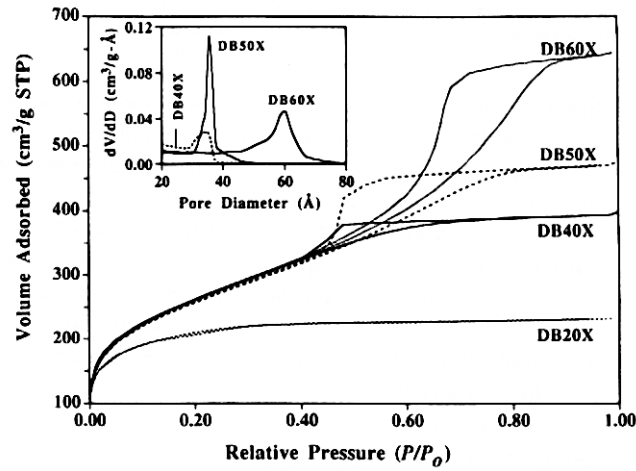


FIG. 1.12 – Isothermes d'adsorption d'azote, montrant l'augmentation de la taille des pores et du volume poreux en fonction de la teneur massique en agent porogène  $x_m$  (les matériaux correspondants sont notés  $DBx_mX$ ), d'après Wei *et al.* [23].

en porogène. Or, le volume microporeux reste quasiment constant, l'augmentation de volume poreux est donc uniquement due à l'apparition de mésopores. L'analyse de la distribution en taille des mésopores est présentée dans l'encart : outre l'augmentation de la taille moyenne des pores, on constate un élargissement de la distribution en taille.

Yim *et al.* [34] observent une croissance quasi linéaire de la taille des pores en fonction du pourcentage massique en cyclodextrine (*cf.* figure 1.13). La porosité totale varie de la même manière, jusqu'à une certaine valeur limite au-delà de laquelle le matériau s'effondre [34].

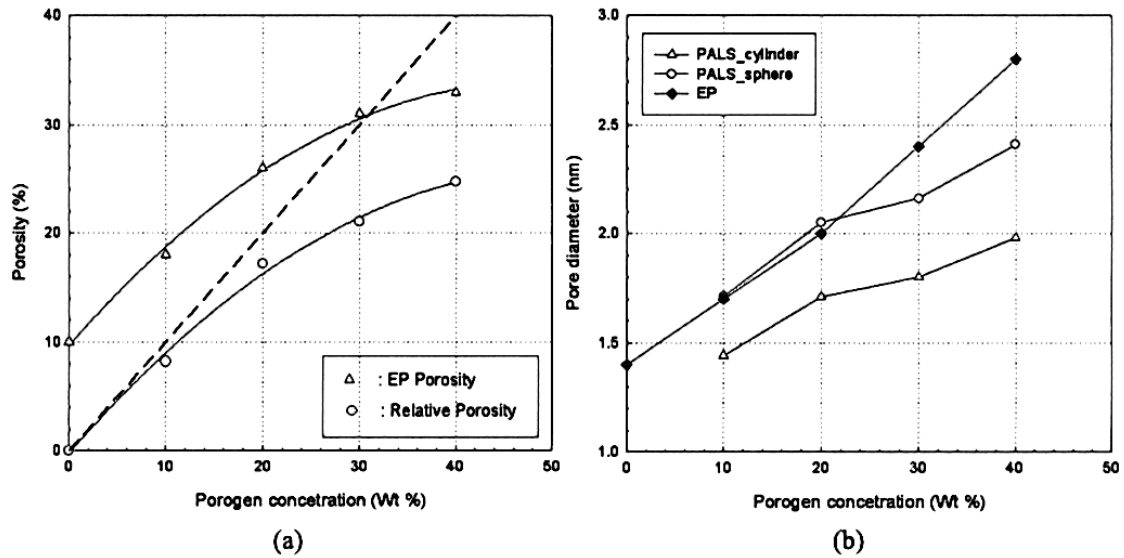


FIG. 1.13 – Evolution de la porosité (a) et de la taille des pores (b) en fonction de la teneur en agent porogène (cyclodextrine), d'après Yim *et al.* [34].

Il est possible, dans une certaine mesure, de contrôler la forme des pores obtenus. En effet,



la formation des agrégats résulte des interactions intermoléculaires, et lorsque celles-ci sont directionnelles, la forme des agrégats est anisotrope. C'est pourquoi la cyclodextrine s'associe en structures linéaires [34] (*cf.* figure 1.14). Ce contrôle reste cependant très limité.

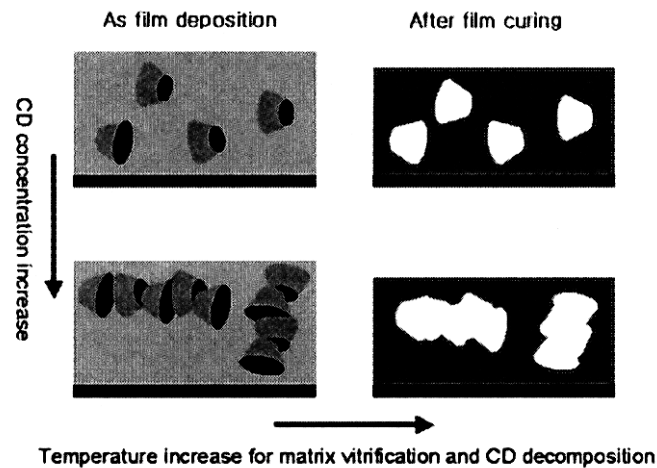


FIG. 1.14 – Evolution de la morphologie des pores en fonction du degré d'agrégation de l'agent porogène (cyclodextrine, ou CD), d'après Yim *et al.* [34].

#### 1.2.3.2.b. Couches à agent porogène lié à la matrice

Le fait d'attacher le porogène à la matrice permet d'éviter l'agrégation : Kohl *et al.* [35] dispersent dans une matrice MSQ un polymère organique terminé par des fonctions triéthoxysilyle  $(\text{EtO})_3\text{Si}-$ , susceptibles de créer des ponts siloxane avec la matrice. La condensation est favorisée par un traitement thermique. Contrairement au cas précédent, quand la concentration en polymère augmente, la taille des pores est inchangée. Comme ceci s'accompagne d'une augmentation de la porosité totale, ils en déduisent qu'ils ont formé plus de pores.

#### 1.2.3.2.c. Conclusion

L'utilisation d'un agent porogène permet d'atteindre jusqu'à 60% de porosité [21], et des diamètres de pores compris typiquement entre quelques angströms et 10 nm [32].

Par rapport aux tensioactifs, les points faibles de cette méthode sont les suivants :

- les pores sont souvent polydisperses ;
- pour obtenir différentes morphologies de pores, il est nécessaire de modifier la nature du porogène ;
- on ne peut pas maîtriser l'agencement des pores au sein du film ;
- dès que la taille des pores augmente, la dispersion en taille croît également.

### 1.2.3.3. Les tensioactifs comme agents porogènes

Le véritable agent porogène dans ce cas n'est pas la molécule de tensioactif mais la phase cristal liquide constituée par les micelles de tensioactif. Les pores qui en résultent sont l'empreinte des micelles : ce sont des mésopores, de diamètre typiquement compris entre 2 et 30 nm. Toutes ces molécules de tensioactif possèdent la propriété d'auto-assemblage en solution, les matériaux obtenus sont donc structurés.

Il existe une grande variété de tensioactifs. Des matériaux mésoporeux ont été synthétisés avec des tensioactifs cationiques [36] (comme le bromure de cetyltriméthylammonium ou CTAB), des tensioactifs anioniques [37], ou neutres (amines primaires [38], alkyl-poly(oxyde d'éthylène), ou encore copolymères à blocs poly(oxyde d'alkylène) [39]).

La synthèse des premiers matériaux mésoporeux structurés date de 1992 avec la préparation de poudres mésoporeuses de silice (les MCM-41 [40], [41]). La synthèse des films mésoporeux ordonnés s'est ensuite développée à partir de 1994 [42]-[45].

#### 1.2.3.3.a. L'auto-assemblage micellaire

À l'équilibre thermodynamique, en solution suffisamment concentrée, les molécules de tensioactif sont assemblées en micelles qui peuvent prendre différentes formes. Celles-ci résultent de la minimisation de l'énergie du système solvant/tensioactif. Dans un solvant polaire, il existe un compromis entre la tendance des parties hydrophobes du tensioactif à s'associer pour éviter les interactions avec le solvant, et le coût en entropie de ce regroupement. La géométrie des micelles permet de minimiser l'interface entre la partie hydrophobe et le solvant.

Les formes micellaires (cf. figure 1.15) peuvent être prédites par une théorie qui repose sur le calcul d'un paramètre géométrique,  $g$ , défini par :  $g = \frac{V_H}{a_0 l_c}$  [46] où  $V_H$  est le volume de la partie hydrophobe du tensioactif,  $a_0$  l'aire de la tête hydrophile et  $l_c$  la longueur de la chaîne hydrophobe.

Plus  $g$  est faible, plus la courbure des micelles est forte (sphères, ellipsoïdes) : typiquement, les mésophases sont des structures cubiques. Quand  $g$  croît, la courbure diminue et on obtient successivement des mésophases hexagonales 2D (constituées de micelles tubulaires), cubiques bicontinues puis lamellaires. Lorsque  $g$  est supérieur à 1, les phases inverses se forment (vésicules de solvant dans le tensioactif).

Par ailleurs, pour un tensioactif donné en solution, la valeur de  $g$  augmente lorsque sa concentration augmente : il est donc possible de former différentes mésophases à partir d'un même porogène.

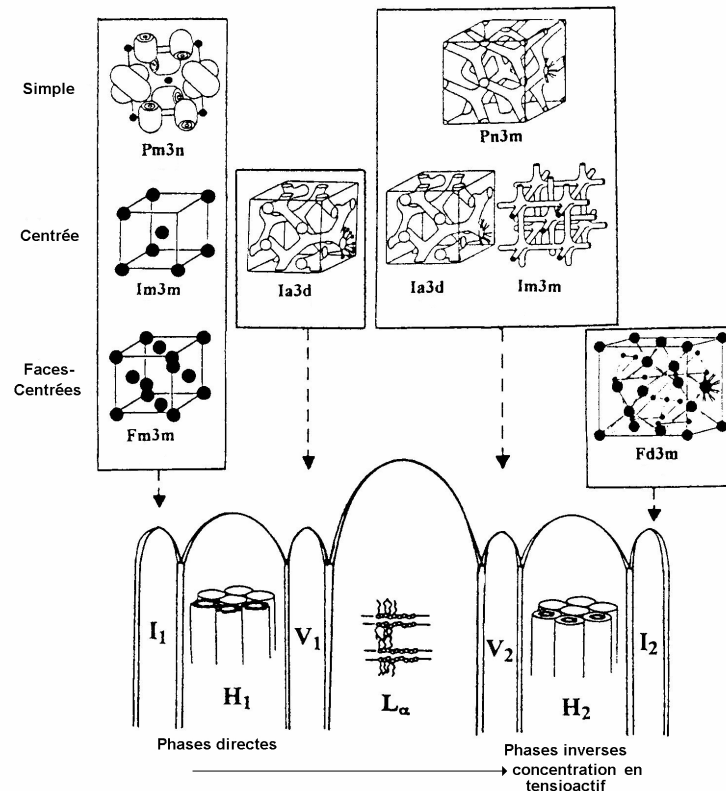


FIG. 1.15 – Diagramme des phases cristal liquide lyotrope en solution, figure reproduite d'après Borisch *et al.* [47].

#### 1.2.3.3.b. Utilisation de mésophases micellaires pour la synthèse de couches minces

De la même façon que pour les agents porogènes non tensioactifs, l'augmentation de la concentration en tensioactif se traduit par une augmentation de la porosité, jusqu'à une certaine valeur limite au-delà de laquelle le retrait (après départ du tensioactif) devient très important [25], [48]. L'effondrement de la structure peut être lié à la morphologie de la mésophase micellaire. Par exemple, la structure lamellaire, qui est obtenue avec de fortes teneurs en agent porogène, ne résiste pas à l'élimination de l'agent structurant [41]. Dans certains cas, les murs séparant les micelles de tensioactif sont trop minces et la tenue du film repose uniquement sur la présence du tensioactif [49].

Les tensioactifs ont été employés avec toutes sortes de matrices sol-gel, aussi bien celles élaborées à partir de silanes "classiques" tels le TEOS et ses dérivés fonctionnels (RTEOS, où R = alkyle, aryle...) que des précurseurs MSQ [24] ou des précurseurs "pontés" [5]. Typiquement, les tailles de pores sont comprises entre 2 et 30 nm, la porosité atteint 60% [25], [50]. Des films mésoporeux d'oxydes d'autres métaux de transition ont également été synthétisés : oxyde de titane (sous forme anatase) [51], oxyde de zirconium [52], d'aluminium [53]...

#### 1.2.3.3.c. Conclusion

- Contrairement au cas précédent, les morphologies poreuses obtenues sont beaucoup plus variées. Il suffit de choisir des tensioactifs ayant des valeurs de  $g$  différentes, ce qui est facile au vu de la grande variété de ce type de molécules ou, pour un tensioactif donné, de faire varier sa concentration.
- De plus, l'équilibre thermodynamique garantit que les micelles sont toutes constituées en moyenne du même nombre de molécules, elles ont donc toutes la même taille, d'où une excellente monodispersité des tailles de pores.
- Les mésophases formées présentent une organisation périodique bi- ou tridimensionnelle, qui se retrouve comme empreinte dans le réseau poreux. Cette organisation périodique assure une bonne homogénéité de la dispersion des pores au sein de la matrice.

### 1.2.4 Conclusion

Le procédé sol-gel permet la synthèse de films poreux. La polymérisation en milieu acide de précurseurs bien choisis conduit à des entités polymériques peu denses, dont on peut conserver la porosité après mise en forme des couches, à condition de maîtriser les conditions de dépôt et de séchage. La porosité peut être très polydisperse, et couvrir les domaines micro- et mésoporeux (jusqu'à quelques nanomètres).

L'introduction d'agents porogènes crée une porosité supplémentaire, le plus souvent sous forme de mésopores (jusqu'à 30 nm). En particulier, l'utilisation de tensioactifs permet d'obtenir des films à mésoporosité monodisperse, de taille et de forme ajustables, et organisée suivant une structure bi- ou tridimensionnelle périodique.

La partie suivante décrit l'utilisation des couches mésoporeuses comme couches à bas indice de réfraction.

## 1.3 Les films mésoporeux ordonnés comme couches bas indice

A ce stade, nous disposons de différents matériaux poreux, de morphologies très variées. Le paragraphe suivant expose les critères qui nous ont permis de définir la meilleure morphologie poreuse.

### 1.3.1 Critères de choix des matériaux

#### 1.3.1.1. Tenue mécanique

Dans ce paragraphe, nous recensons les arguments qui permettent de prévoir quelles seront les réseaux poreux les plus robustes.

##### 1.3.1.1.a. Cohésion du squelette

Le module d'Young (représentant l'élasticité) et la limite en rupture d'un matériau croissent avec son degré de cohésion. Cette notion intervient à différentes échelles :

- échelle moléculaire : nature et force des liaisons [54] ;
- échelle du réseau : degré de réticulation (par exemple, taux de condensation dans une matrice de silice [55]).

L'effet du degré de réticulation est très net sur l'exemple suivant : des simulations numériques effectuées sur un pavage régulier de pores hexagonaux (*cf.* figure 1.16) ont montré que le fait d'enlever aléatoirement 5% des parois séparant les pores fait chuter le module d'Young de 30% [54].

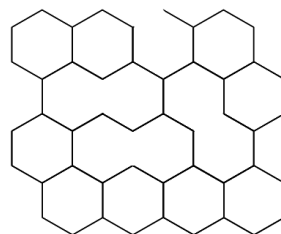


FIG. 1.16 – Pavage régulier de pores hexagonaux dont une partie des parois a été supprimée aléatoirement.

Les films obtenus par empilement de billes de silice colloïdale possèdent une faible cohésion, car dans de telles structures, les billes sont tangentes et ont peu de zones de contact. Ces

films sont donc fragiles [11] et il est nécessaire d'ajouter un liant entre les particules, diminuant ainsi la porosité finale [12].

Les couches minces de type aérogels sont elles aussi très peu robustes [20]. Ce cas est représenté schématiquement sur la figure 1.17. Dans ces structures, les ramifications "pendantes" ne contribuent pas à la tenue mécanique du réseau. Fan *et al.* [56] affirment que les propriétés mécaniques de leurs films (matrice MSQ avec porogène organique) sont meilleures que celles d'un film de type aérogel, à porosité similaire (90%). Cependant, ils ne donnent pas de données chiffrées.

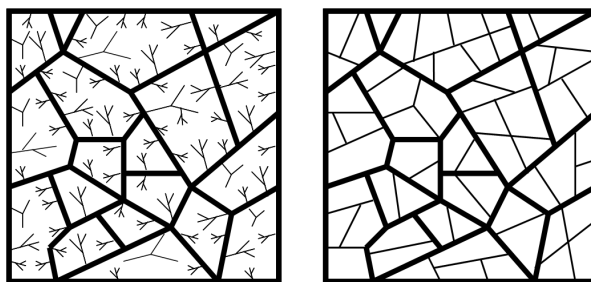


FIG. 1.17 – A gauche, représentation schématique d'un réseau de type aérogel, caractérisé par un grand nombre de branches "pendantes" (taux de réticulation faible). A droite, on a représenté la structure entièrement réticulée, pour une même porosité.

Il faudra donc choisir la matrice la plus réticulée possible. Nous nous intéresserons donc par la suite aux matériaux à agent porogène (porosité par empreinte).

#### 1.3.1.1.b. Analogie avec les matériaux cellulaires

Les analogues des matériaux mésoporeux à l'échelle macroscopique sont appelés matériaux cellulaires. Ils sont constitués de pores polyédriques dans une matrice supposée dense. De nombreux modèles théoriques permettent de prédire leurs lois de comportement. Galarneau *et al.* [57],[58] ont appliqué ces modèles pour prédire avec succès la résistance à la compression de poudres de silice mésoporeuse ordonnée. Ces poudres suivent le même mécanisme d'endommagement que leurs analogues macroscopiques. Ainsi, il serait possible d'appliquer les lois de comportement des matériaux cellulaires macroscopiques aux matériaux mésoporeux.

Les facteurs à prendre en compte pour comprendre le comportement d'un matériau cellulaire sont les suivants, par ordre décroissant d'importance [54] :

- les propriétés du matériau qui constitue les parois ;
- la densité du matériau cellulaire ;
- son anisotropie : forme des cellules, épaisseur irrégulière des murs...
- sa topologie : nombre de voisins par cellule, connectivité.

Dans un matériau cellulaire, la densité s'exprime comme une fonction du rapport  $t/l$ , où  $t$  désigne l'épaisseur des parois et  $l$  la dimension de la cellule. Les propriétés du matériau sont donc en théorie invariantes avec l'échelle de taille du système.

La densité est le paramètre principal qui régit les propriétés mécaniques. L'anisotropie et la topologie du réseau ne semblent pas avoir d'impact très important. Le module d'Young d'un matériau cellulaire dépend au premier ordre de  $(t/l)^2$  [54].

A notre connaissance, aucune étude expérimentale n'a porté sur l'étude de l'influence de l'organisation périodique des pores par rapport à des pores de même taille mais désorganisés. Ashby *et al.* [54] ont constaté qu'un pavage bidimensionnel périodique de pores hexagonaux et une structure aléatoire ayant même porosité et même épaisseur de murs (*cf.* figure 1.18) possèdent les mêmes propriétés mécaniques. Ceci suggère que les propriétés mécaniques sont insensibles à la nature périodique du réseau de pores.

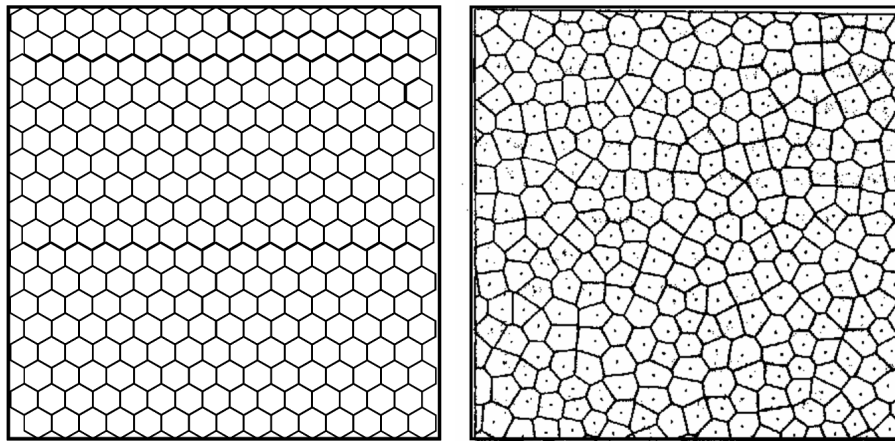


FIG. 1.18 – Pavage hexagonal régulier et pavage aléatoire de l'espace (figure reproduite d'après Gibson et Ashby [54]). Les deux structures ont la même porosité et les parois des cellules ont la même épaisseur.

#### 1.3.1.1.c. Conclusion

Nous nous intéressons aux matériaux à porosité par empreinte. La cohésion de leur réseau en fait des candidats intéressants. Par analogie avec les modèles de matériaux cellulaires macroscopiques, il semble que le paramètre principal permettant de prédire les propriétés mécaniques de ces matériaux soit la porosité totale. L'effet de la taille des pores et de leur organisation périodique n'a pas été mis en évidence. Nous avons cependant choisi d'élaborer des structures mésoporeuses périodiques.

### 1.3.1.2. Contrôle de la reproductibilité

La périodicité garantit en effet une bonne homogénéité de la dispersion des mésopores au sein de la matrice. De plus, on peut imaginer que le remplissage de l'espace soit optimisé par rapport à une répartition aléatoire des mésopores : la porosité serait alors plus élevée.

Néanmoins, l'avantage le plus tangible d'une structure mésoporeuse périodique réside dans la possibilité de contrôler de façon simple la reproductibilité des synthèses. En effet, la périodicité étant de l'ordre du nanomètre, la diffraction des rayons X est utilisable (typiquement,  $\lambda = 0,154$  nm) et la caractérisation de la qualité de l'ordre structural s'effectue en quelques minutes.

## 1.3.2 Utilisation des films mésoporeux en tant que couches bas indice ou basse constante diélectrique : état de l'art

La très forte porosité des matériaux mésoporeux a très tôt incité à essayer de les utiliser comme couches à bas indice de réfraction (aux fréquences optiques) ou basse constante diélectrique (aux fréquences de la microélectronique, typiquement 1 MHz). Dans la littérature, on trouve beaucoup plus d'exemples pour la microélectronique que pour l'optique mais les exigences sur le matériau sont similaires. Dans ce paragraphe, nous présentons brièvement les solutions adoptées pour synthétiser des films mésoporeux (organisés ou non) utilisables dans ces domaines. Les valeurs d'indice sont données dans le visible (peu de dispersion entre 400 et 800 nm).

Bruinsma *et al.* [25] synthétisent des films mésoporeux ordonnés en utilisant un tensioactif cationique, le CTAC (chlorure de cétyltriméthylammonium), et une matrice de silice élaborée par polymérisation de TEOS en milieu acide. Ils cherchent à maximiser la porosité en augmentant la concentration en CTAC (*cf.* figure 1.19). L'indice commence par décroître mais pour des rapports molaires CTAC/TEOS supérieurs à 0,24, les films s'effondrent, comme l'indique la décroissance importante de l'intensité du pic de diffraction après calcination (figure 1.19, à droite). Un bon compromis entre porosité et tenue du film est obtenu pour des films ayant 64% de porosité. L'indice vaut 1,16.

On peut remarquer sur la figure 1.19.a que l'indice du film sans tensioactif est inférieur à 1,46, qui est l'indice de la silice fondue (silice dense amorphe). Ceci indique la présence de micropores au sein de la matrice de silice, ce qui n'est pas étonnant compte tenu du fait que la synthèse a lieu en milieu acide. La porosité du film provient donc non seulement des mésopores mais aussi des micropores.



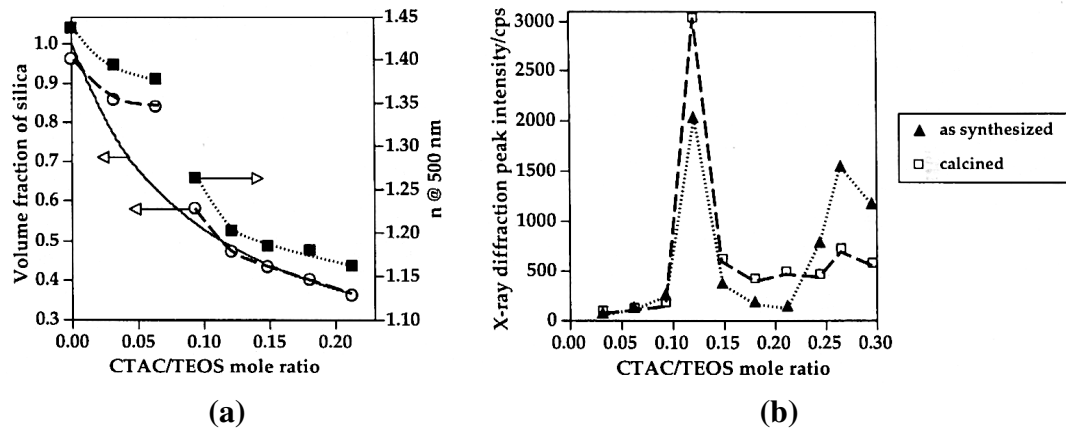


FIG. 1.19 – (a) Evolution de l'indice et de la porosité en fonction du rapport molaire CTAC/TEOS. (b) Evolution de la qualité de l'ordre structural avant et après calcination en fonction du rapport molaire CTAC/TEOS, d'après Bruinsma *et al.* [25].

Des films mésoporeux à matrice de silice, dont la porosité atteint 90%, ont été synthétisés à l'aide d'un agent de gonflement (polypropylène glycol) ajouté aux micelles de copolymère [56]. La tenue mécanique du film est assurée par la présence de parois épaisses séparant les mésopores. Ces films ont une constante diélectrique de 1,3.

Des films bas indice/basse constante diélectrique ont également été préparés à partir d'un mélange de précurseurs de type TEOS + organosilane  $R'-Si(OR)_3$  [48], [59]. De Theije *et al.* [48] atteignent les mêmes valeurs de porosité et d'indice que Bruinsma *et al.* [25] en utilisant du CTAB et une matrice hybride organique-inorganique préparée à partir d'un mélange de TEOS et MTMOS (méthyltriméthoxysilane) en différentes proportions. La constante diélectrique à 1 MHz vaut 1,8. Les films obtenus sont plus ou moins bien organisés.

La figure 1.20 montre, pour différentes compositions de matrices, l'évolution de l'indice des films calcinés en fonction de la quantité de CTAB introduite. On remarque que la matrice (sans tensioactif) est légèrement plus poreuse quand elle contient du MTMOS, ce qui indique une densification moins importante. Ceci est cohérent avec le fait que le MTMOS possède moins de silanols susceptibles de condenser pendant la calcination que le TEOS.

La figure 1.20 indique également que la valeur limite à partir de laquelle les films s'écroulent est augmentée de façon significative avec une matrice hybride. La porosité maximale que l'on peut introduire dans les films passe ainsi de 45 à 60%. Ceci peut être corrélé à la constatation précédente : le MTMOS empêche une condensation trop poussée des murs, à l'origine du retrait (densification).

En microélectronique, pour des raisons de compatibilité avec les procédés existants (notamment résistance aux étapes de polissage et problèmes de diffusion des espèces déposées lors

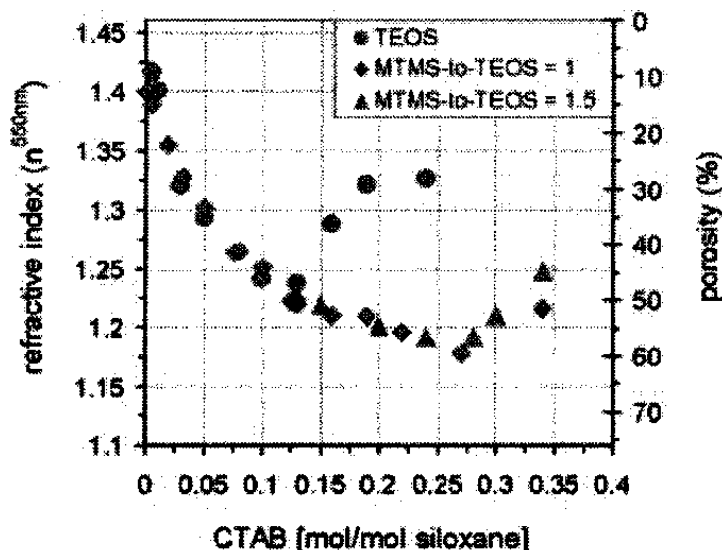


FIG. 1.20 – Indice de réfraction de films mésoporeux calcinés, d'après Balkenende *et al.* [48]. Les films sont élaborés à partir de TEOS ou par co-condensation de TEOS et MTMOS en différentes proportions molaires.

d'étapes ultérieures à la fabrication des composants), il est préférable d'introduire le minimum de porosité. Il faut donc choisir une matrice ayant la constante diélectrique la plus faible.

Les matrices MSQ sont de bonnes candidates. Par exemple, elles semblent plus intéressantes que des matrices préparées par co-condensation de TEOS et d'un précurseur ponté  $(EtO)_3Si-CH_2-CH_2-Si(OEt)_3$  : bien que possédant la même porosité (55%), un film à matrice MSQ a une constante diélectrique très inférieure (1,5 contre 1,98-2,15) [5],[24]. Ainsi, avec une matrice MSQ, il suffit de 30% de porosité pour atteindre  $\kappa = 2$  [8].

## Conclusion

Des films mésoporeux à bas indice de réfraction ou basse constante diélectrique ont été synthétisés en employant des matrices de silice ou hybrides organiques-inorganiques. La porosité de ces matériaux provient des mésopores et d'une contribution des micropores présents au sein des murs séparant les mésopores. La microporosité est issue du mécanisme de polymérisation de la matrice.

L'étape d'élimination du tensioactif est fréquemment effectuée par calcination, qui favorise les réactions de condensation du réseau. Le départ du tensioactif et les réactions de condensation induisent un retrait, donc une perte de porosité. Il y a donc un compromis à trouver entre une forte porosité et une forte teneur en tensioactif. On peut jouer sur la nature de la matrice pour limiter les réactions de condensation (utilisation de précurseurs de silice ayant moins de silanols).

De plus, il existe des techniques d'élimination du tensioactif à des températures proches de

l'ambiante (citées dans la partie 2.3.1). Les valeurs d'indice atteintes (environ 1,10-1,20) sont tout à fait satisfaisantes compte-tenu de notre cahier des charges.

Les matrices MSQ sont très utilisées en microélectronique, mais beaucoup moins en optique. La réticulation de la matrice nécessite toujours un traitement thermique à une température d'au moins 100-200°C [22]. De plus, à notre connaissance, il n'existe pas d'exemples de films mésoporeux structurés obtenus avec une matrice de type MSQ. Nous nous focaliserons donc sur des matrices élaborées à l'aide de précurseurs alcoxydes de silicium "classiques", type TEOS et ses dérivés fonctionnels (du type  $R'(SiOR)_3$  où  $R'$  est un groupement organique).

## 1.4 Conclusion

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la synthèse de films mésoporeux à matrice de silice ou organosiliciée, structurés à l'aide de tensioactifs. Par rapport à des films à porosité constitutive, la tenue mécanique semble améliorée. De plus, la périodicité facilite le contrôle de la reproductibilité des synthèses.

Comme nous le montrerons par la suite, les caractéristiques des couches que nous avons synthétisées sont les suivantes :

- le squelette est à base de silice, son indice est proche de 1,46 ;
- la polymérisation des précurseurs de silice a lieu en milieu acide et conduit à des amas microporeux ;
- l'utilisation de tensioactifs induit une porosité supplémentaire (mésoporosité) ;
- les mésopores présentent différentes formes et agencements périodiques ;
- il est facile de modifier le squelette en introduisant des fonctions organiques.

Les valeurs d'indice atteintes dans la littérature avec des films similaires sont tout à fait satisfaisantes (1,10-1,20). Cependant, contrairement à la majorité des travaux publiés, nous utiliserons principalement des techniques douces pour éliminer le tensioactif, par souci de compatibilité avec les substrats organiques ophtalmiques.

Par ailleurs, l'avantage d'une mésoporosité ordonnée par rapport à des mésopores désorganisés est une vraie question à laquelle nous essaierons d'apporter des éléments de réponse, en termes de propriétés mécaniques et optiques.

## Bibliographie

- [1] A. R. West, *Solid state chemistry and its applications*. John Wiley & Sons, 1984.
- [2] K. Maex, M. R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S. H. Brongersma, and Z. S. Yanovitskaya, "Low dielectric constant materials for microelectronics," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 11, pp. 8793–8841, 2003.
- [3] D. A. G. Bruggeman, "Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen," *Ann. Phys.*, vol. 24, pp. 636–679, 1935.
- [4] A. Jitianu, M. Gartner, M. Zaharescu, D. Cristea, and E. Manea, "Experiments for inorganic-organic hybrid sol-gel films for micro- and nano-photonics," *Mat. Sci. Engineering C*, vol. 23, pp. 301–306, 2003.
- [5] H. F. Y. Lu, N. Doke, D. A. Loy, R. A. Assink, D. A. LaVan, and C. J. Brinker, "Evaporation-induced self-assembly of hybrid bridged silsesquioxane film and particulate mesophases with integral organic functionality," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 22, pp. 5258–5261, 2000.
- [6] O. Dag, C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, M. J. MacLachlan, H. Grondy, N. Coombs, and G. A. Ozin, "Oriented periodic mesoporous organosilica film with organic functionality inside the channel walls," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 213–217, 2001.
- [7] R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, and T. Suzuki, "Silsesquioxanes," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 5, pp. 1409–1430, 1995.
- [8] S. Yang, P. A. Mirau, C.-S. Pai, O. Nalamsu, E. Reichmanis, J. C. Pai, Y. S. Obeng, J. Seputro, E. K. Lin, H.-J. Lee, J. Sun, and D. W. Gidley, "Nanoporous ultralow dielectric constant organosilicates templated by triblock copolymers," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 1, pp. 369–374, 2002.
- [9] B. Lee, Y.-H. Park, Y.-T. Hwang, W. Oh, J. Yoon, and M. Ree, "Ultralow-k nanoporous organosilicate dielectric films imprinted with dendritic spheres," *Nature Mat.*, vol. 4, pp. 147–151, 2005.
- [10] J. C. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Acad. Press, 1990.
- [11] M. C. Bautista and A. Morales, "Silica antireflective films on glass produced by the sol-gel method," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 80, pp. 217–225, 2003.
- [12] S.-K. Kang, R. W. Lange, and H. G. Sowman *US Patent No. 4,816,333, Minnesota Mining and Manufacturing Co.*, March 1989.
- [13] S. Yu, T. K. S. Wong, K. Pita, X. Hu, and V. Ligatchev, "Surface modified silica mesoporous films as low dielectric constant intermetal dielectric," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 6, pp. 3338–3344, 2002.

- [14] S. Yu, T. K. S. Wong, K. Pita, and X. Hu, "Synthesis of organically modified mesoporous silica as a low dielectric constant intermetal dielectric," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 20, no. 5, pp. 2036–2042, 2002.
- [15] S. Serji, Y. Wu, M. Forbess, S. J. Limmer, T. Chou, and G. Cao, "Sol-gel-derived mesoporous silica films with low dielectric constants," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 22, pp. 1695–1698, 2000.
- [16] K. Makita, Y. Akamatsu, A. Takamatsu, S. Yamazaki, and Y. Abe, "Sol-gel preparation of silica films with controlled surface morphology and their application to a low reflective glass," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 14, pp. 175–186, 1999.
- [17] Y. Xu, Y.-P. Tsai, K. N. Tu, B. Zhao, Q.-Z. Liu, M. Brongo, G. T. T. Sheng, and C. H. Tung, "Dielectric property and microstructure of a porous polymer material with ultralow dielectric constant," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 6, pp. 853–855, 1999.
- [18] J. H. Harreld, T. Ebina, N. Tsubo, and G. Stucky, "Manipulation of pore size distributions in silica and ormosil gels dried under ambient pressure conditions," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 298, pp. 241–251, 2002.
- [19] G. Cao and H. Tian, "Synthesis of highly porous organic-inorganic hybrids by ambient pressure sol-gel processing," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 13, pp. 305–309, 1998.
- [20] L. W. Hrubesh and J. F. Poco, "Thin aerogel films for optical, thermal, acoustic and electronic applications," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 188, pp. 46–53, 1995.
- [21] T. Rajagopalan, B. Lahlouh, J. A. Lubguban, N. Biswas, S. Gangopadhyay, J. Sun, D. H. Huang, S. L. Simon, A. Mallikarjunan, H.-C. Kim, W. Volksen, M. F. Toney, E. Huang, P. M. Rice, E. Delenia, and R. D. Miller, "Supercritical carbon dioxide extraction of porogens for the preparation of ultralow-dielectric-constant films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 24, pp. 4328–4330, 2003.
- [22] Q. Han, C. Walfried, O. Escorcía, R. Albano, I. L. Berry, J. Jang, and I. Ball *Patent No. WO 03/015150 A1, Axcelis Technologies Inc., Chemat Technology Inc.*, February 2003.
- [23] Y. Wei, D. Jin, T. Ding, W.-H. Shih, X. Liu, S. Z. D. Cheng, and Q. Fu, "A non-surfactant templating route to mesoporous silica materials," *Adv. Mater.*, vol. 3, no. 4, pp. 313–316, 1998.
- [24] S. Yang, P. A. Mirau, C.-S. Pai, O. Nalamasu, E. Riechmanis, E. K. Lin, H.-J. Lee, D. W. Gidley, and J. Sun, "Molecular templating of nanoporous ultralow dielectric constant (1.5) organosilicates by tailoring the microphase separation of triblock copolymers," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 9, pp. 2762–2764, 2001.
- [25] P. J. Bruinsma, N. J. Hess, J. R. Bontha, J. Liu, and S. Baskaran, "Low-k mesoporous silica films through template-based processing," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 443, pp. 105–110, 1997.
- [26] S. Baskaran, J. Liu, K. Domansky, N. Kohler, X. Li, C. Coyle, G. E. Fryxell, S. Thevuthasan, and R. E. Williford, "Low dielectric constant mesoporous silica films through molecularly templated synthesis," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 4, pp. 291–294, 2000.

- [27] T. Clark, J. D. Ruiz, H. Fan, C. J. Brinker, B. I. Swanson, and A. N. Parikh, "A new application of UV-ozone treatment in the preparation of substrate-supported, mesoporous thin films," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 12, pp. 3879–3884, 2000.
- [28] S. Li, Z. Li, and Y. Yan, "Ultra-low-k pure-silica zeolite MFI films using cyclodextrin as porogen," *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 18, pp. 1528–1531, 2003.
- [29] C. J. Hawker, J. L. Hedrick, R. D. Miller, and W. Volksen, "Supramolecular approaches to nanoscale dielectric foams for advanced microelectronic devices," *MRS Bull.*, pp. 54–58, April 2000.
- [30] C. V. Nguyen, K. R. Carter, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, R. L. Jaffe, R. D. Miller, J. F. Remenar, H.-W. Rhee, P. M. Rice, M. F. Toney, M. Trollsas, and D. Y. Yoon, "Low-dielectric, nanoporous organosilicate films prepared via inorganic/organic polymer hybrid templates," *Chem. Mater.*, vol. 11, pp. 3080–3085, 1999.
- [31] J. L. Hedrick, C. J. Hawker, R. D. Miller, R. Twieg, S. A. Srinivasan, and M. Trollsas, "Structure control in organic-inorganic hybrid using hyperbranched high-temperature polymers," *Macromolecules*, vol. 30, pp. 7606–7610, 1997.
- [32] S. Yu, T. K. S. Wong, X. Hu, and K. Pita, "Structural and dielectric properties of mesoporous silsesquioxane films," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 384, pp. 63–67, 2004.
- [33] J.-Y. Zheng, J.-B. Pang, K.-Y. Qiu, and Y. Wei, "Synthesis of mesoporous silica materials with hydroxyacetic acid derivatives as templates via a sol-gel process," *J. Inorg. Organometall. Polym.*, vol. 10, no. 3, pp. 103–113, 2000.
- [34] J.-H. Yim, M. R. Baklanov, D. W. Gidley, H. Peng, H.-D. Jeong, and L. S. Pu, "Pore structure of modified cyclic silsesquioxane thin films made porous using a cyclodextrins-based porogen," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 26, pp. 8953–8959, 2004.
- [35] A. T. Kohl, R. Mimna, R. Shick, L. Rhodes, Z. L. Wang, and P. A. Kohl, "Low k, porous methyl silsesquioxane and spin-on glass," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 2, no. 2, pp. 77–79, 1999.
- [36] Q. Huo, D. I. Margolese, and G. D. Stucky, "Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials," *Chem. Mater.*, vol. 8, no. 5, pp. 1147–1160, 1996.
- [37] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, and G. D. Stucky, "Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials," *Nature*, vol. 368, no. 6469, pp. 317–321, 1994.
- [38] P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, "A neutral templating route to mesoporous molecular sieves," *Science*, no. 267, p. 865, 1995.
- [39] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 24, pp. 6024–6036, 1998.

- [40] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism," *Nature*, vol. 359, no. 6397, pp. 710–712, 1992.
- [41] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, K. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenk, "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 27, pp. 10834–10843, 1992.
- [42] M. Ogawa, "Formation of novel oriented transparent films of layered silica-surfactant nanocomposites," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, pp. 7941–7942, 1994.
- [43] H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. Mamiche-Afara, and G. Ozin, "Synthesis of oriented films of mesoporous silica on mica," *Nature*, vol. 379, no. 6567, pp. 703–705, 1996.
- [44] I. Aksay, M. Trau, S. Manne, I. Honma, N. Yao, L. Zhou, P. Fenter, P. Eisenberger, and S. Gruner, "Biomimetic pathways for assembling inorganic thin films," *Science*, vol. 273, pp. 892–898, 1996.
- [45] M. Ogawa, "A simple sol-gel route for the preparation of silica-surfactant mesostructured materials," *Chem. Commun.*, vol. 10, pp. 1149–1150, 1996.
- [46] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, and B. W. Ninham, "Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, vol. 72, pp. 1525–1568, 1976.
- [47] K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Kresse, and C. Tschierske, "Tailoring thermotropic cubic mesophases : amphiphilic polyhydroxy derivatives," *J. Mater. Chem.*, vol. 8, no. 3, pp. 529–543, 1998.
- [48] A. R. Balkenende, F. K. de Theije, and J. C. K. Kriege, "Controlling dielectric and optical properties of ordered mesoporous organosilicate films," *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 2, pp. 139–143, 2003.
- [49] S. Besson, "Films organisés de silice mésoporeuse : synthèse, caractérisation structurale et utilisation pour la croissance de nanoparticules," *Thèse de Doctorat de l'Ecole Polytechnique*, 2002.
- [50] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores," *Science*, vol. 279, pp. 548–552, 1998.
- [51] E. L. Crepaldi, G. J. de A. A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, and C. Sanchez, "Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films : from mesostructured hybrids to mesoporous nananatase TiO<sub>2</sub>," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 9770–9786, 2003.
- [52] E. L. Crepaldi, G. J. de A. A. Soler-Illia, D. Grosso, P.-A. Albouy, and C. Sanchez, "Design and post-functionalization of ordered mesoporous zirconia thin films," *Chem. Commun.*, vol. 17, pp. 1582–1583, 2001.



- [53] L. Pícol, D. Grosso, G. J. de A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, C. Sanchez, P.-A. Albouy, H. Amenitsch, and P. Euzen, "Hexagonally organized mesoporous aluminium-oxo-hydroxide thin films prepared by the template approach. In situ study of the structural formation," *J. Mater. Chem.*, vol. 12, no. 3, pp. 557–564, 2002.
- [54] L. J. Gibson and M. F. Ashby, *Cellular Solids. Structure and properties. Second edition*. Cambridge University Press, 1997.
- [55] J. Wu, X. Liu, and S. H. Tolbert, "High-pressure stability in ordered mesoporous silicas : rigidity and elasticity through nanometer scale arches," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 50, pp. 11837–11841, 2000.
- [56] H. Fan, H. R. Bentley, K. R. Kathan, P. Clem, Y. Lu, and C. J. Brinker, "Self-assembled aerogel-like low-dielectric constant films," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 285, pp. 79–83, 2001.
- [57] D. Desplandier-Giscard, A. Galarneau, F. D. Renzo, and F. Fajula, "Mechanical strength of nanosized hexagonal silica honeycombs," *Materials Science and Engineering C*, vol. 23, pp. 727–732, 2003.
- [58] A. Galarneau, D. Desplandier-Giscard, F. D. Renzo, and F. Fajula, "Thermal and mechanical stability of micelle-templated silica supports for catalysis," *Catalysis Today*, vol. 68, pp. 191–200, 2001.
- [59] J.-I. Jung, J. Y. Bae, and B.-S. Bae, "Characterization and mesostructure control of mesoporous fluorinated organosilicate films," *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 13, pp. 1988–1994, 2004.



## Chapitre 2

# Films organisés de silice mésoporeuse pour l'élaboration de couches bas indice

La synthèse de films de silice mésoporeuse structurés à l'aide de tensioactifs est maîtrisée au laboratoire depuis quelques années. Les paramètres permettant de contrôler la morphologie poreuse obtenue ont été identifiés par Sophie Besson pendant sa thèse [1]. Nous avons utilisé ce procédé de synthèse afin d'élaborer des films de silice mésostructurés présentant différents arrangements micellaires. En prenant soin d'élaborer des films les mieux ordonnés possible, et en nous appuyant sur des travaux précédemment publiés, nous avons mis en évidence un paramètre supplémentaire, qui influence la qualité de l'organisation. La première partie de ce chapitre est consacrée à l'état de l'art de l'élaboration de films mésostructurés au laboratoire, ainsi qu'aux précisions sur le mécanisme de synthèse que nous avons apportées lors de ce travail.

La seconde partie a pour objectif de choisir parmi les diverses structures synthétisées celles qui seront candidates à la préparation d'une couche à bas indice de réfraction. Pour ce faire, nous avons comparé différentes méthodes d'élimination du tensioactif, notamment des techniques douces compatibles avec des substrats organiques. Les structures recherchées sont celles dont l'intégrité est la mieux préservée lors du départ du tensioactif, et qui restent les plus poreuses possible.

Le chapitre se termine par la mise en évidence du lien entre la morphologie poreuse, la nature chimique de la surface des films mésoporeux et leur stabilité vis-à-vis de l'environnement.



## 2.1 Synthèse de différentes mésostructures

Cette partie est consacrée à la présentation des différentes mésostructures synthétisées. Les films décrits comportent encore le tensioactif. Nous avons cherché à préparer des films présentant diverses morphologies micellaires, les mieux organisés possible, en reprenant la synthèse mise au point par Sophie Besson [1]. Nous commençons par rappeler brièvement le mode de synthèse utilisé, les conditions de formation de diverses structures, puis nous mettons en évidence l'effet d'un paramètre de synthèse supplémentaire, qui influence la qualité structurale des films obtenus.

### 2.1.1 Etat de l'art au laboratoire

#### 2.1.1.1. Méthode de synthèse

##### 2.1.1.1.a. Préparation du sol de silice

Le précurseur de silice est le TEOS (tétraéthoxysilane  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ). Le sol est préparé par hydrolyse et condensation partielle du TEOS en milieu acide. Le TEOS est dilué dans l'éthanol absolu, puis on ajoute de l'eau acide ( $\text{pH} = 1,25$ ), ce qui déclenche immédiatement l'hydrolyse du TEOS. L'hydrolyse est terminée en quelques secondes. La condensation est effectuée à 40 ou 60°C pendant une durée comprise entre 15 minutes et 8 heures. Les proportions molaires sont les suivantes : TEOS : EtOH :  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{pH} = 1,25$  avec HCl) 1 : 3,8 : 5. Le sol est donc surstœchiométrique en eau. Après mûrissement, le sol est refroidi à température ambiante.

##### 2.1.1.1.b. Tensioactifs utilisés

Une solution d'agent structurant dans l'éthanol est ensuite ajoutée au sol de silice. Le rapport molaire tensioactif/TEOS est un paramètre important car il conditionne la nature de la structure formée [2]. L'addition d'éthanol absolu permet de diluer le mélange et d'obtenir des films d'épaisseurs variables, typiquement entre 100 et 400 nm.

Deux agents structurants ont été utilisés :

- le CTAB (bromure de cetyltriméthylammonium  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3, \text{Br}^-$ ), un tensioactif cationique très utilisé pour la synthèse de matériaux mésoporeux ;
- le PE6800, un copolymère tribloc de type poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène), neutre, de formule  $\text{EO}_{73}\text{-PO}_{28}\text{-EO}_{73}$ .

Le CTAB permet d'obtenir trois structures, en variant notamment le rapport CTAB/TEOS. Le copolymère conduit à une structure dans laquelle les mésopores sont plus gros que dans le cas du CTAB. De plus, l'interface qui sépare les micelles des murs de silice est moins marquée, puisque les blocs EO hydrophiles pénètrent dans les murs, ce qui devrait permettre d'augmenter

la porosité des murs de silice.

#### 2.1.1.1.c. Dépôt

Le mélange tensioactif/sol de silice est déposé par spin-coating (centrifugation). Le substrat, préalablement nettoyé à l'éthanol, est recouvert de solution à déposer, puis mis en rotation à 3000 tours/min pendant 2 minutes, avec une accélération de l'ordre de 33 tours/s<sup>2</sup>. Différents substrats ont été utilisés : lames de microscope, wafers de silicium, lentilles ophtalmiques recouvertes ou non de vernis.

#### 2.1.1.1.d. Caractérisation des structures

Les techniques de caractérisation permettant l'identification des structures obtenues sont présentées en annexe A : diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano, diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante et microscopie électronique en transmission.

#### 2.1.1.2. Films mésostructurés préparés avec le CTAB

Le système CTAB-TEOS permet d'obtenir différentes mésostructures à partir d'un même tensioactif. Les différentes mésophases formées ont été regroupées dans un diagramme de phases en fonction des paramètres de synthèse [1], [2]. Après la présentation de ce diagramme, le mécanisme proposé pour expliquer la formation des différentes structures est rappelé.

##### 2.1.1.2.a. Diagramme des phases élaborées dans nos conditions de synthèse

Le sol de silice est mûri à 40°C. L'hydrolyse étant immédiate, le mûrissement modifie uniquement l'état de condensation de la silice. Deux paramètres ont été étudiés :

- le rapport molaire CTAB/TEOS dans le mélange avant le dépôt ;
- le temps de condensation du sol à 40°C.

Le sol est dilué au tiers par de l'éthanol avant dépôt par spin-coating à l'ambiante.

La figure 2.1 présente les différentes mésophases formées. **En faisant varier l'état de condensation de la silice et le rapport molaire CTAB/TEOS, trois structures cristallographiques peuvent être obtenues :**

- **la structure hexagonale 3D**, de groupe d'espace  $P6_3/mmc$ , constituée de micelles sphériques agencées suivant un réseau analogue à un empilement hexagonal compact ;
- **la structure cubique**, de groupe d'espace  $Pm\bar{3}n$  ou  $P\bar{4}3n$ , formée de micelles ellipsoïdales et sphériques ;
- **la structure hexagonale 2D**, constituée de micelles cylindriques (groupe d'espace  $c2m$ ).

Chacune de ces structures résulte de la polymérisation des amas de silice autour d'une phase

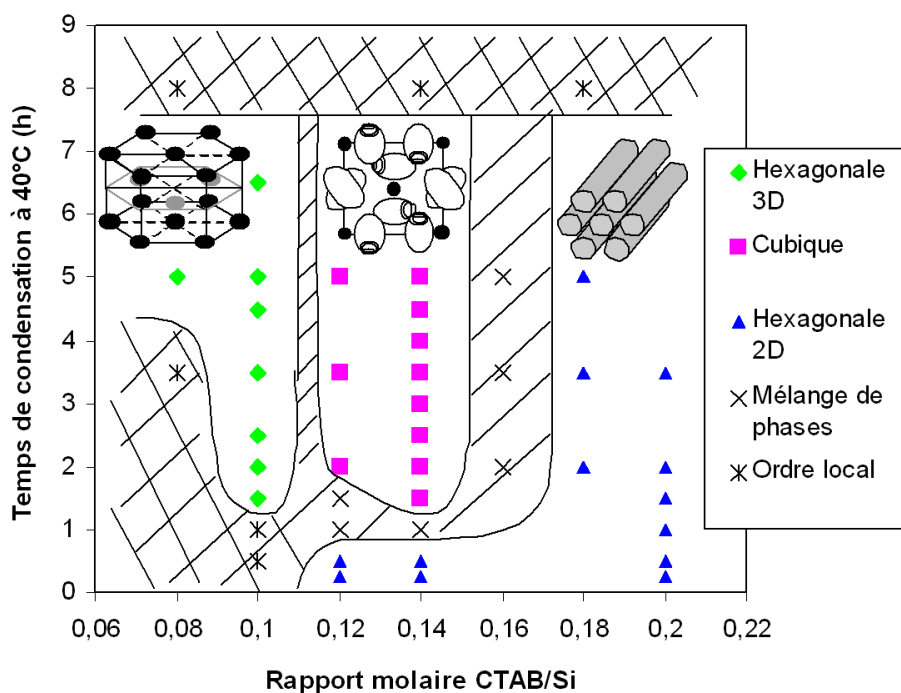


FIG. 2.1 – Diagramme des phases obtenues en utilisant le CTAB comme agent structurant, dans nos conditions de synthèse [1], [2].

micellaire organisée qui se forme pendant le dépôt. Nous discuterons plus précisément du mécanisme de formation de ces structures dans le paragraphe suivant (2.1.1.2.b).

**La nature de la mésophase formée dépend uniquement du rapport entre les fractions volumiques de phase polaire et de phase apolaire au moment de la gélification de la silice.** Le principal paramètre de synthèse permettant de faire varier ces proportions est le rapport molaire CTAB/TEOS avant dépôt. Plus celui-ci est élevé, plus la fraction volumique de phase apolaire augmente, et plus la courbure des micelles de la mésophase obtenue diminue. Ceci est en accord avec le comportement des tensioactifs en solution (augmentation du paramètre d'agrégation  $g$  par concentration de la solution).

Le second paramètre de synthèse qui permet de varier les structures est le temps de condensation du sol de silice. Le sol étant élaboré à pH acide, avec une hydrolyse complète du précurseur (excès d'eau), le mécanisme de condensation consiste tout d'abord en l'assemblage de petites unités polyédriques, qui s'agrègent ensuite pour former des amas fractals [3], [4]. Ainsi, plus le temps de condensation du sol est avancé, plus les amas sont gros et leur densité diminue. Par conséquent, pour un rapport molaire CTAB/TEOS fixé, quand l'état de condensation progresse, la fraction volumique occupée par la silice augmente. La phase polaire occupe plus d'espace, si bien que la courbure des micelles augmente. Ceci explique le passage de la structure

hexagonale 2D (micelles cylindriques) à la structure cubique (micelles sphériques et ellipsoïdales) pour un même rapport molaire CTAB/TEOS (égal à 0,12 ou 0,14).

Ainsi, l'utilisation du CTAB comme agent structurant permet de synthétiser trois phases : hexagonale 3D, cubique et hexagonale 2D. Seule la structure hexagonale 2D est présente dans le diagramme de phases du CTAB en solution dans l'eau, à l'équilibre thermodynamique. Les phases hexagonale 3D et cubique sont des phases transitoires qui sont figées par la percolation des amas de silice au moment du dépôt. Le mécanisme de formation des structures présenté ci-dessous met en évidence le fait que leur formation a lieu sous contrôle cinétique.

#### 2.1.1.2.b. Mécanisme de formation des films mésostructurés

La figure 2.2 décrit le mécanisme proposé pour expliquer l'obtention de films mésostructurés par spin-coating [1].

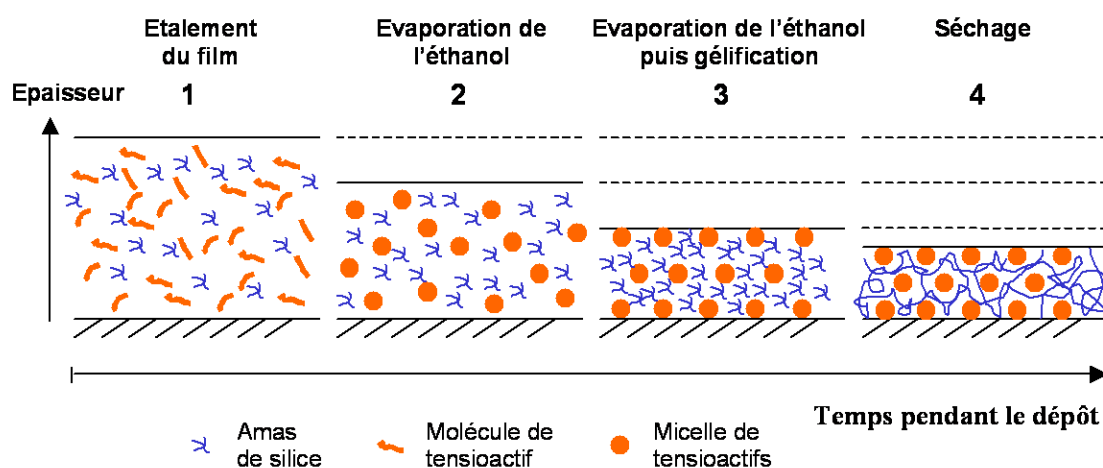


FIG. 2.2 – Représentation schématique du mécanisme de formation des films mésostructurés pendant le dépôt par spin-coating [1].

Juste après étalement du mélange (étape 1), le film est constitué de molécules de tensioactif libres (non agrégées) et d'amas de silice en suspension. L'évaporation de l'éthanol induit la concentration du mélange : les molécules de tensioactif s'associent pour former des micelles et, simultanément, les amas de silice se rapprochent (étape 2). L'auto-organisation des micelles en une structure périodique a lieu puis les amas de silice percolent autour de cette phase (étape 3), ce qui fige la structure périodique. La progression de la condensation de la silice ainsi que le départ du reste des solvants, qui induit des contraintes capillaires sur le réseau, sont à l'origine d'un retrait supplémentaire (étape 4).



**La formation de films bien structurés dépend donc de l'ajustement de deux vitesses :**

- **la vitesse de formation et d'auto-organisation des micelles ;**
- **la vitesse de gélification des amas.**

La vitesse de formation et d'auto-organisation des micelles dépend principalement de la concentration en éthanol dans le film, et donc de sa vitesse d'évaporation. Celle-ci est fixée par la pression partielle en éthanol juste au-dessus du film. Ainsi, une atmosphère chargée en éthanol empêche la formation de la structure micellaire et les films obtenus ne sont pas ou peu structurés [1], [5]. De même, lorsque l'on dépose des films épais (à partir d'un sol moins dilué), le gradient de concentration en éthanol est plus étendu et la base du film sèche plus lentement. Lorsque le film est sec, on constate que la base est désorganisée car la gélification a eu lieu avant le séchage [1].

**La vitesse de gélification des amas dépend de l'état de condensation de la silice.** Dans nos conditions de synthèse, nous avons vu que la croissance des amas procède par agrégation d'entités polyédriques pour donner des amas fractals, dont la taille moyenne croît avec le temps de condensation. Dans le cas où la gélification du sol est étudiée à volume constant (dans un bécher, sans évaporation), on montre que la gélification intervient lorsque la fraction volumique occupée par les amas tend vers 1, c'est-à-dire lorsque les amas ont suffisamment grossi et occupent tout l'espace [3]. Dans le cas du dépôt par spin-coating, la gélification est induite par l'évaporation des solvants, qui permet le rapprochement des amas. Par conséquent, la vitesse de gélification augmente avec la taille des amas, et donc avec le temps de mûrissement du sol.

La figure 2.1 montre qu'il existe un optimum de temps de condensation pour les structures hexagonale 3D et cubique [1]. Ces structures sont des phases micellaires transitoires, dont la durée de vie au sein des films est limitée, et qui sont stabilisées par la gélification de la silice. Lorsque le temps de condensation est trop court, les amas sont trop petits pour percoler suffisamment vite autour de la structure micellaire. Lorsque le mûrissement est trop avancé, les amas sont trop gros et perturbent la distance d'équilibre entre les micelles, ce qui désorganise les films. L'optimum de condensation est donc lié à la distance d'équilibre entre les micelles : il existe une taille moyenne optimale pour que les amas stabilisent ces structures. Ceci est bien illustré par le cas de la structure hexagonale 3D. Lorsque le rapport CTAB/TEOS diminue (passage de 0,10 à 0,08), la distance d'équilibre entre les micelles augmente, il faut donc synthétiser des amas plus gros pour pouvoir stabiliser la structure et l'optimum de condensation se déplace vers des temps supérieurs [1].

**Contrairement aux structures hexagonale 3D et cubique, il n'existe pas d'optimum de condensation pour la structure hexagonale 2D.** Celle-ci est obtenue pour des temps de

condensation aussi courts que 15 min à 40°C, c'est-à-dire avec des amas très petits, très loin de la percolation. **Dans cette structure, qui est thermodynamiquement stable, il est probable que les micelles de CTAB interagissent de façon suffisamment forte pour former une structure périodique à longue distance qui reste présente jusqu'à ce que les amas de silice polymérisent.** Des rapports molaires inférieurs n'aboutissent qu'à un ordre local, tout comme dans le diagramme thermodynamique. Grosso *et al.* ont remarqué eux-aussi que la structure hexagonale 2D est moins sensible que les structures hexagonale 3D et cubique à l'état de condensation de la silice, mais sans proposer d'explication [6].

**Le fait de pouvoir stabiliser des structures hors équilibre est donc rendu possible par la rapidité de gélification du sol.** Nous avons caractérisé par RMN  $^{29}\text{Si}$  liquide l'état de condensation du sol à l'optimum de condensation\*. Pour la structure hexagonale 3D, cet optimum correspond à un sol mûri à 60°C pendant 1h [1]. La figure 2.3 montre le spectre obtenu.

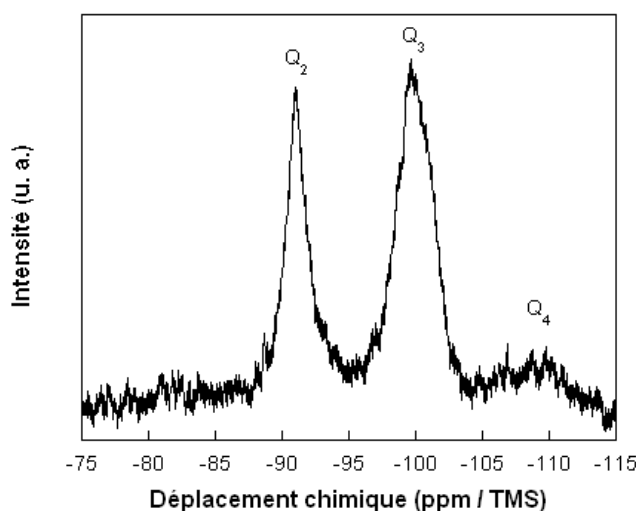


FIG. 2.3 – Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  du sol de silice optimisé pour la structure hexagonale 3D (condensation 1h à 60°C). Le spectre est enregistré sur un spectromètre Bruker MSL360 à 71,54 MHz. L'addition d'acétyl acétonate de chrome  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  permet de diminuer le temps de relaxation. Le temps de répétition est de 2 secondes, ce qui permet d'obtenir des spectres quantitatifs. Afin d'éviter tout signal parasite du verre, le sol est placé dans un tube en Téflon et le spectre de la sonde, qui contient du verre, a été soustrait.

Le spectre indique la présence d'espèces  $\text{Q}_2$ ,  $\text{Q}_3$ , et de quelques  $\text{Q}_4^\dagger$ . L'analyse quantitative du spectre conduit à 1/3 de  $\text{Q}_2$  et 2/3 de  $\text{Q}_3$ . L'état de condensation du sol est donc bien avancé. Grosso *et al.* [7] ont travaillé sur le même système CTAB-TEOS, avec un sol élaboré dans des conditions proches : rapport molaire  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 5$  et pH proche ( $\approx 2,5$ ). Ils ont constaté que

\*Les mesures ont été effectuées par Sébastien Maron (laboratoire PMC).

$^\dagger \text{Q}_i$  désigne un atome de silicium lié à  $i$  ponts siloxane ( $0 \leq i \leq 4$ ) :  $\text{Q}_i$  correspond à  $\text{Si}(\text{OH})_{4-i}(\text{OSi})_i$ .

l'optimum de condensation pour les structures hexagonale 3D et cubique correspond à un sol de silice composé d'espèces  $Q_2$  et  $Q_3$  en proportions égales. Leur sol est donc un peu moins condensé, mais ils ont obtenu les structures hexagonale 3D et cubique pour les mêmes rapports molaires que dans ce travail (CTAB/TEOS = 0,10 et 0,12 respectivement).

Dans le cas où le sol est très peu condensé (présence d'espèces  $Q_0$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$ ), Klotz *et al.* obtiennent uniquement la structure hexagonale 2D [8]. La fraction volumique de CTAB dans les films après évaporation des solvants correspond au domaine d'existence de cette phase dans le diagramme de phases thermodynamique du CTAB dans l'eau. Baisser la proportion de CTAB dans le sol de départ ne leur permet pas de stabiliser les structures hexagonale 3D et cubique. Ainsi, un sol faiblement condensé ne gélifie pas assez vite pour stabiliser des structures hors équilibre. Seule la structure thermodynamiquement stable est obtenue, ce qui explique la zone de faibles temps de condensation du diagramme de phases présenté dans ce travail.

Il existe donc deux processus de formation selon que la phase formée est thermodynamiquement stable ou non :

- **les structures hexagonale 3D et cubique sont formées sous contrôle cinétique**, qui résulte de la rapidité à gélifier des amas de silice. Il y a une compétition entre la vitesse de formation de la structure micellaire périodique et la vitesse de percolation des amas ;
- **dans le cas de la structure hexagonale 2D, ce sont les interactions entre les micelles cylindriques qui gouvernent la formation de la mésophase**. La silice polymérise ensuite autour de cette phase stable, et lui donne de la rigidité.

### 2.1.1.3. Films structurés par le PE6800

L'utilisation de copolymères est connue dans la littérature pour permettre l'élaboration de mésopores plus gros (jusqu'à 30 nm, contre quelques nanomètres pour le cas du CTAB) [9]. En outre, contrairement au cas du CTAB, la frontière qui sépare les micelles des parois de silice est moins nette, puisque les blocs hydrophiles du copolymère pénètrent dans les murs [10], [11]. Ceci devrait pouvoir permettre de préparer des films avec une microporosité plus importante que dans le cas du CTAB [12].

La méthode de synthèse est similaire à celle employée pour préparer des films structurés avec le CTAB. Le sol de silice est mûri 1h à 60°C, puis dilué au tiers avec de l'éthanol. Le rapport molaire PE6800/TEOS vaut 0,01. Les films obtenus dérivent d'une structure micellaire cubique centrée, présente dans le diagramme de phases du copolymère dans l'eau. Pendant le dépôt et le séchage, cette structure se déforme suivant la direction [011] (perpendiculairement au plan du film) ; la structure finale est donc complexe.

### 2.1.1.4. Bilan des diverses structures élaborées

Grâce à la méthode de synthèse simple et rapide précédemment mise au point au laboratoire, diverses structures peuvent être obtenues :

- lorsque le tensioactif utilisé est le CTAB, trois structures sont formées : la structure hexagonale 3D, formée de micelles sphériques en empilement pseudo-hexagonal compact, la structure cubique, et la structure hexagonale 2D, constituée de micelles tubulaires.
- l'utilisation d'un copolymère à blocs, le PE6800, aboutit à une structure dans laquelle les micelles sont plus grosses que dans le cas du CTAB. De plus, les blocs hydrophiles du copolymère pénètrent dans les murs de silice.

Les conditions dynamiques de dépôt utilisées (spin-coating) et l'utilisation d'un sol suffisamment condensé permettent la stabilisation de structures transitoires, absentes du diagramme de phases du tensioactif à l'équilibre : structures hexagonale 3D et cubique.

## 2.1.2 Rôle de l'hygrométrie

L'hygrométrie ambiante<sup>‡</sup> pendant le dépôt est un paramètre crucial pour la formation des films mésostructurés élaborés par *dip-coating*. Ayant constaté une forte variabilité de la qualité des structures selon les séries d'échantillons que nous avons élaborées (cas de la structure hexagonale 3D), nous avons étudié ce paramètre.

### 2.1.2.1. Rôle de l'hygrométrie lors de la structuration de films élaborés par *dip-coating*

L'effet de l'hygrométrie ambiante pendant le dépôt a été mis en évidence par Cagnol *et al.*, qui ont étudié le mécanisme de formation de films de silice structurés par le CTAB et déposés par *dip-coating* [5], [6], [13]. Cette technique de dépôt implique une vitesse de séchage plus lente que le spin-coating, ce qui leur a permis d'utiliser différentes techniques d'analyse *in-situ* : diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) et ellipsométrie infrarouge.

Grâce à l'ellipsométrie infrarouge, ils ont pu mesurer l'épaisseur des films et leur teneur en eau pendant le dépôt et le séchage [13], dans des conditions d'humidité imposées. Ils en ont conclu que l'hygrométrie ambiante impose la quantité d'eau présente dans les films au moment du dépôt et du séchage : plus l'hygrométrie extérieure est élevée, plus les films contiennent d'eau et plus ils se dilatent. Les variations d'épaisseur observées sont de l'ordre de quelques pour cent.

Ces observations ont été corrélées à l'étude de la formation des structures par GISAXS *in-situ*. D'après leurs travaux, la structuration des films passe par un état intermédiaire où leur com-

---

<sup>‡</sup>Pourcentage de vapeur d'eau par rapport à la teneur en eau maximale que peut contenir l'air à une température donnée.

position est en équilibre avec l'atmosphère ambiante, et pendant lequel le réseau de silice n'a pas encore gélifié ("modulable steady state") [5], [6], [13]. Cet état permet des réarrangements micellaires éventuels, le réseau étant encore suffisamment flexible. Ainsi, imposer une forte humidité ambiante augmente la proportion d'eau dans les films. La conséquence est double : d'une part, l'eau solvate les têtes polaires du CTAB et, d'autre part, contribue à augmenter le volume de la phase polaire [6]. Ces deux effets tendent à diminuer  $g$  (augmentation de la courbure des micelles).

C'est pourquoi, dans leurs travaux, le dépôt d'un même mélange initial sol+CTAB peut conduire à diverses structures selon l'hygrométrie : ainsi, pour un même rapport molaire CTAB/TEOS = 0,18, ils ont observé la succession de phases lamellaire  $\rightarrow$  hexagonale 2D  $\rightarrow$  cubique, quand les dépôts sont effectués dans des atmosphères de plus en plus humides. Cette tendance est en accord avec le comportement des tensioactifs en solution.

Par ailleurs, cet état modulable dure suffisamment longtemps pour permettre d'observer *in-situ* les transitions de phases, au sein d'un même film, lorsque le taux d'humidité varie. Cependant, la durée de vie de cet état modulable varie en fonction du taux d'humidité : entre quelques secondes à hygrométrie faible et 10 minutes à forte humidité. Ceci serait dû à un effet de dilution de la silice : les films déposés en atmosphère plus sèche sont plus concentrés en silice, ce qui réduit le délai avant gélification.

Afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur la structuration des films, nous avons mis en place le dispositif expérimental présenté ci-dessous.

#### **2.1.2.2. Dispositif expérimental**

Un flux d'azote sous pression est divisé en deux parties, dont l'une est humidifiée par passage dans un bulleur contenant de l'eau. Le débit du flux sec est réglable par une pince, ce qui permet de moduler le taux d'humidité en sortie. Un hygromètre placé dans la chambre de dépôt contrôle l'hygrométrie (à quelques pour cent près). Ce dispositif permet de faire varier le taux d'humidité (noté HR) entre 30 et 100%. Les hygrométries supérieures à 70% sont obtenues par chauffage modéré du récipient d'eau ; elles sont difficiles à stabiliser plus de quelques minutes.

Quelques minutes avant le dépôt, l'atmosphère environnant le substrat est conditionnée avec un degré d'humidité contrôlé, puis le dépôt a lieu pendant 2 minutes. Les films sont ensuite séchés à l'ambiante.

#### **2.1.2.3. Rôle de l'hygrométrie lors de la structuration des films**

Nous avons étudié le rôle de l'hygrométrie ambiante pendant le dépôt pour la structure hexagonale 3D, obtenue avec le rapport molaire CTAB/TEOS = 0,10. Comme nous l'avons rappelé dans la partie précédente, cette structure résulte d'une phase micellaire hexagonale compacte

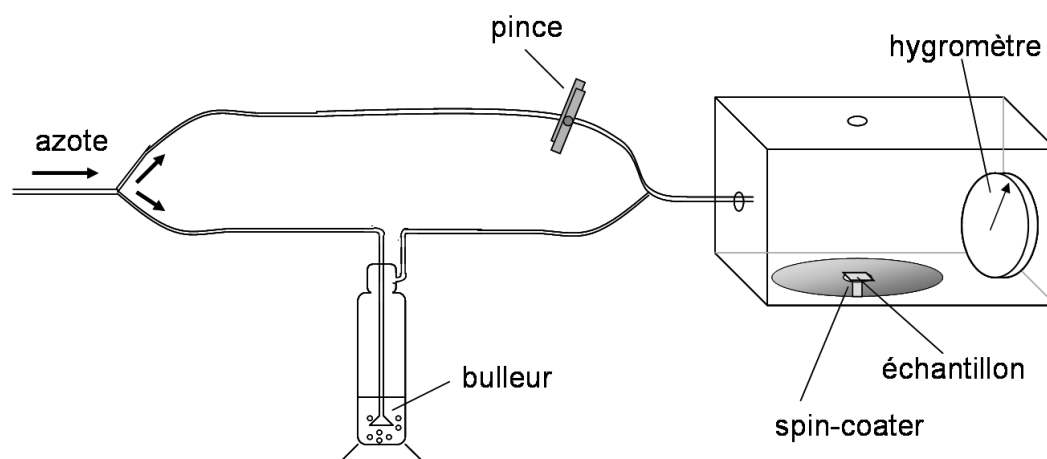


FIG. 2.4 – Dispositif permettant de contrôler l'hygrométrie pendant le dépôt.

absente du diagramme de phases du CTAB dans l'eau. Elle se forme pendant le dépôt, sous l'effet de l'évaporation des solvants, puis est figée par la percolation des amas de silice (gélification).

La figure 2.5 montre l'effet de l'hygrométrie ambiante pendant le dépôt sur la qualité structurale des films obtenus. Celle-ci est évaluée grâce à la longueur de cohérence des domaines cristallins, calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg (réflexion (0002) de la structure hexagonale 3D). Les films dont la longueur de cohérence est inférieure à 100 nm sont considérés comme mal ordonnés.

Une première observation est que **nous n'assistons jamais à une transition de phase**. D'après les travaux de Cagnol *et al.*, nous aurions pu nous attendre à un changement de phase hexagonale 3D  $\rightarrow$  cubique lorsque le taux d'humidité baisse (fraction volumique de phase polaire inférieure). **L'hygrométrie optimale joue uniquement sur la qualité structurale des films** : il existe une hygrométrie optimale, comprise entre 60 et 75%, permettant d'obtenir des films bien ordonnés.

Par ailleurs, la structure est figée au bout d'une durée inférieure ou égale à 2 minutes. En effet, des films déposés pendant 2 minutes sous une hygrométrie de 60%, puis séchés pendant 15 minutes dans des atmosphères différentes (à l'étuve à 80°C, à l'ambiante sous HR = 46%, sous le flux d'azote humide (HR = 60%), ou dans un milieu humide confiné (HR = 65%)) présentent le même degré d'organisation. **La structure micellaire a donc été stabilisée en moins de 2 minutes**, beaucoup plus rapidement que dans le cas des films déposés par dip-coating.

Dans notre cas, il n'existe donc pas d'état stationnaire modulable qui permette d'observer des transitions de phase. La gélification intervient beaucoup plus vite, probablement à cause

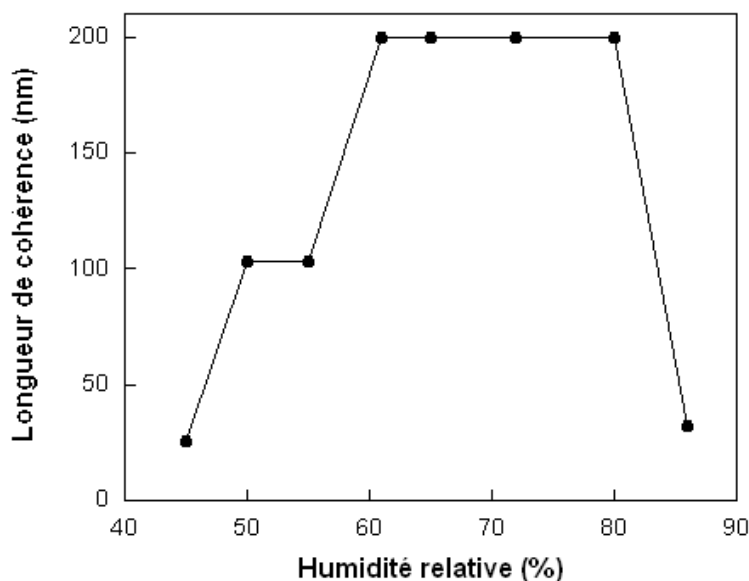


FIG. 2.5 – Evolution de la longueur de cohérence de la structure hexagonale 3D (après dépôt) en fonction de l'hygrométrie ambiante pendant le dépôt (HR données pour  $T=17^{\circ}\text{C}$ ). La résolution du diffractomètre est de 200 nm.

du séchage plus rapide induit par le spin-coating par rapport au dip-coating. Le seul effet de l'hygrométrie que nous avons constaté est une modification de la longueur de cohérence des domaines structurés. Ceci suggère que la percolation des amas de silice est intervenue à des instants différents de l'histoire de la phase micellaire. Nous avons donc supposé que **l'hygrométrie modifie la vitesse de gélification des amas, en déplaçant l'équilibre de la réaction de condensation** : aux faibles humidités, la condensation est accélérée ; aux fortes humidités, elle est ralentie. Ainsi, aux faibles humidités, la phase micellaire est stabilisée avant même d'avoir eu le temps de s'auto-organiser, tandis qu'aux fortes humidités, cette phase transitoire a disparu au moment où les amas percolent.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons accéléré la cinétique de gélification en augmentant la vitesse de condensation par basculement de pH juste avant le dépôt (neutralisation du sol avec de la pyridine). Comme le montre la figure 2.6, le sol neutralisé possède la capacité de stabiliser la phase hexagonale 3D aux fortes humidités, contrairement au cas où le dépôt est effectué à pH acide ( $\approx 2$ , au minimum de vitesse de condensation de la silice). **Cette expérience confirme l'influence de l'hygrométrie sur la vitesse de gélification.** Aux fortes hygrométries, la phase micellaire périodique est bien présente mais les amas de silice ne percolent pas assez vite pour la stabiliser.

De même, faire varier l'hygrométrie au cours d'un dépôt permet de choisir le moment où

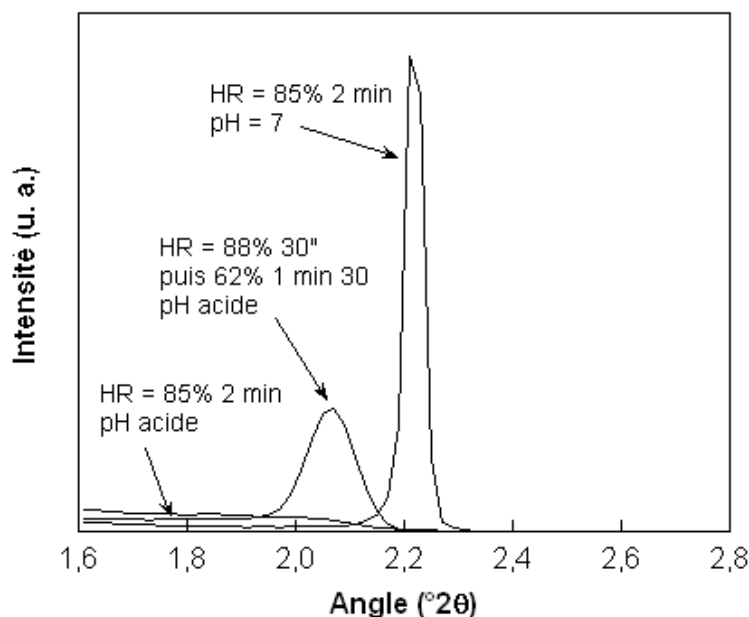


FIG. 2.6 – Influence de la vitesse de gélification des amas de silice sur la structuration de films de structure hexagonale 3D.

les amas vont percoler. Par exemple, si l'on opère tout d'abord à forte humidité pendant 30 secondes, puis que l'on baisse brusquement l'hygrométrie en ôtant le dispositif, on obtient un film moyennement bien organisé (cf. figure 2.6).

Ces observations mettent bien en évidence le fait que la structure hexagonale 3D est une structure transitoire qui existe au sein du film pendant une durée limitée, inférieure à deux minutes dans nos conditions de dépôt. La percolation des amas doit intervenir suffisamment vite pour la figer. **L'obtention de la structure hexagonale 3D, et plus généralement de toute structure transitoire présentant un ordre à longue distance, dépend donc de l'hygrométrie pendant le dépôt.**

Par conséquent, la formation des structures appartenant au diagramme de phases du tensio-actif dans l'eau devrait être indépendante de l'hygrométrie. Nous avons vérifié cette hypothèse sur le cas de la structure hexagonale 2D, obtenue avec un rapport molaire CTAB/TEOS = 0,20. Les dépôts sont effectués sous différents taux d'humidité, pendant 2 minutes. Le résultat est représenté sur la figure 2.7 : même aux forts taux d'humidité, lorsque la gélification est retardée, la structure est bien ordonnée. Celle-ci perdure donc au sein des films pendant une durée d'au moins 2 minutes.

Un schéma résumant le mécanisme de formation des structures transitoires est représenté sur la figure 2.8. La courbe rouge, qui représente la taille des domaines cristallins de la phase



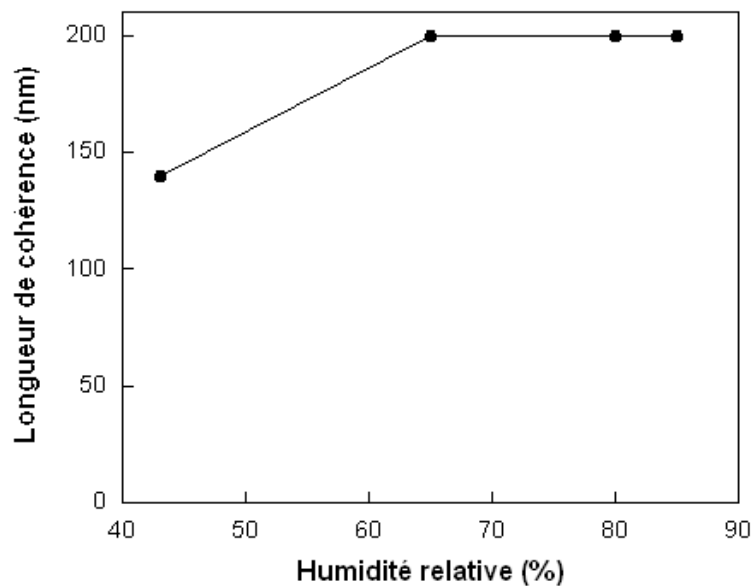


FIG. 2.7 – Evolution de la longueur de cohérence de la structure hexagonale 2D (après dépôt) en fonction de l'hygrométrie ambiante pendant le dépôt.

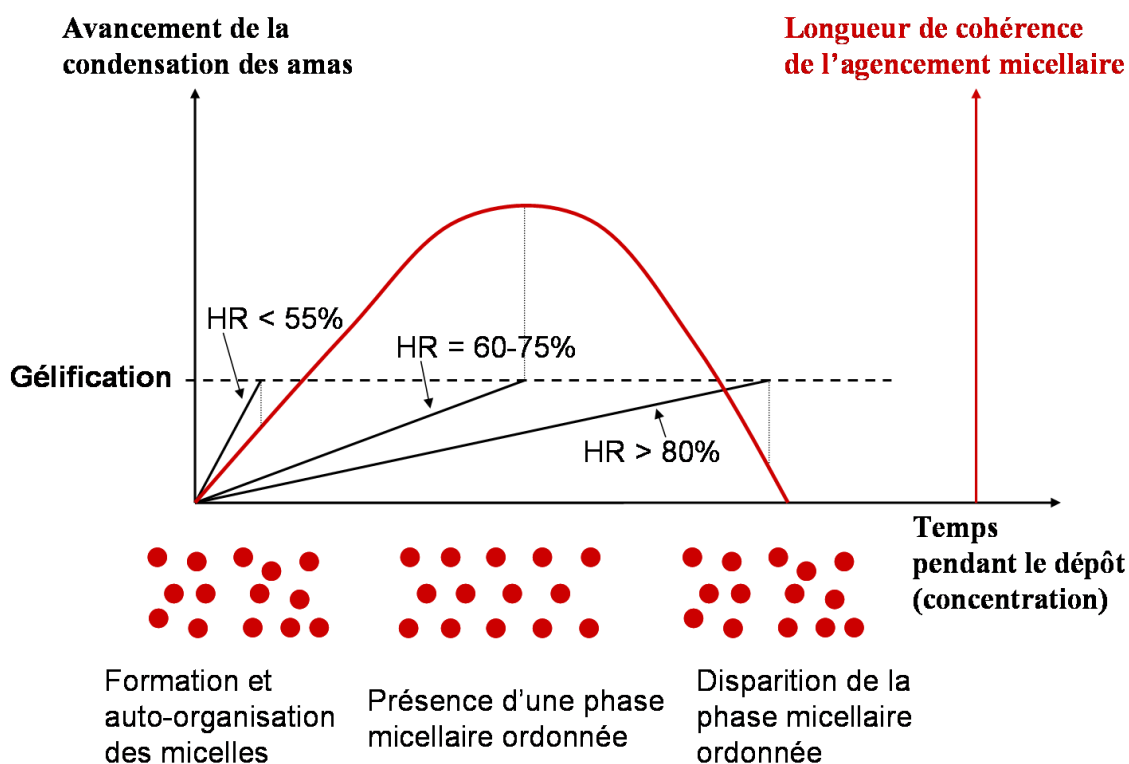


FIG. 2.8 – Représentation schématique de l'effet de l'hygrométrie sur la formation de films structurés.

micellaire, schématise son existence éphémère. L'hygrométrie joue sur la vitesse de gélification, c'est-à-dire le délai pour que les amas percolent. Pour obtenir un film bien ordonné, il faut que les amas percolent au moment où les micelles forment de grands domaines organisés. **L'optimisation du temps de condensation du sol fournit des amas ayant une taille moyenne adaptée ; l'hygrométrie ajuste la vitesse de percolation des amas par rapport à la vitesse de formation et d'auto-organisation des micelles.**

### 2.1.3 Conditions expérimentales de formation des structures

Ce paragraphe indique les conditions expérimentales de formation des diverses structures (notamment les conditions de dépôt).

#### 2.1.3.1. Mésophases obtenues avec le CTAB

Nous utilisons le sol optimisé pour la structure hexagonale 3D afin d'obtenir les structures cubique et hexagonale 2D, en augmentant le rapport molaire CTAB/TEOS. Le sol de silice est mûri pendant 1h à 60°C, puis dilué au tiers avec de l'éthanol absolu. Pour la structure cubique, on utilise les mêmes conditions de dépôt que pour la structure hexagonale 3D : l'hygrométrie relative est comprise entre 60 et 75%. Les structures sont identifiées par diffraction des rayons X en géométrie  $\theta$ -2 $\theta$  (pour plus de précisions, voir l'annexe A).

Le tableau 2.1 récapitule les structures obtenues en fonction du rapport molaire CTAB/TEOS.

Rapport molaire CTAB/TEOS	0,08	0,10	0,12	0,14	0,16	0,18	0,20
Structure obtenue	H3D	H3D	C	C	H2D	H2D	H2D

TAB. 2.1 – Tableau récapitulatif des structures obtenues en fonction du rapport molaire CTAB/TEOS. Le sol est mûri 1h à 60°C et dilué au tiers. Le dépôt a lieu à 3000 rpm pendant 2 min sous HR = 60-75%.

Ainsi, **l'état de condensation du sol et les conditions de dépôt précédemment mises au point pour la structure hexagonale 3D permettent également d'obtenir les structures cubique et hexagonale 2D.** Les rapports molaires délimitant les domaines d'existence de ces phases sont en accord avec le diagramme de phases établi pour un sol mûri à 40°C (figure 2.1)<sup>§</sup>.

#### 2.1.3.2. Structure obtenue avec le PE6800

La structure obtenue avec le copolymère figure dans le diagramme de phases du copolymère dans l'eau. On peut donc s'attendre à ce que les conditions optimales de dépôt soient indépen-

<sup>§</sup>Les conditions utilisées pour élaborer la structure cubique n'ont pas été optimisées. Par exemple, nous avons constaté que la qualité de cette structure s'améliore lorsque le taux d'humidité tend vers les valeurs élevées (75%). Ceci est cohérent avec l'observation selon laquelle la qualité de la structure cubique diminue lorsque le temps de condensation du sol à 40°C augmente (CTAB/TEOS = 0,14, diminution de l'intensité du pic de diffraction) [1].

dantes de l'hygrométrie. En réalité, le mécanisme de formation de cette structure est différent de celui proposé pour les films élaborés avec le CTAB.

Un premier point concerne la durée nécessaire à la structuration des films. Lorsque les films sont placés à l'étuve aussitôt après dépôt, quelle que soit l'hygrométrie pendant le dépôt, les films sont mal structurés<sup>¶</sup>. En revanche, laisser le film en atmosphère humide (après dépôt) pendant des durées croissantes induit l'apparition d'un pic de diffraction de plus en plus mince et intense (cf. figure 2.9.a). Ceci indique que **la structure se forme progressivement après le dépôt, la durée nécessaire étant de quelques minutes**.

Par ailleurs, cela montre également que les amas de silice n'ont pas encore percolé : le milieu est resté suffisamment flexible pour permettre l'auto-organisation des micelles. Placer le film en atmosphère humide pendant une demi-heure après étalement du mélange conduit à la meilleure structuration (cf. figure 2.9.b). Il est probable que l'atmosphère humide ralentisse d'autant plus la gélification, ce qui laisse suffisamment de temps à la structure pour s'auto-organiser. Ces conditions expérimentales seront désormais utilisées pour préparer cette structure.

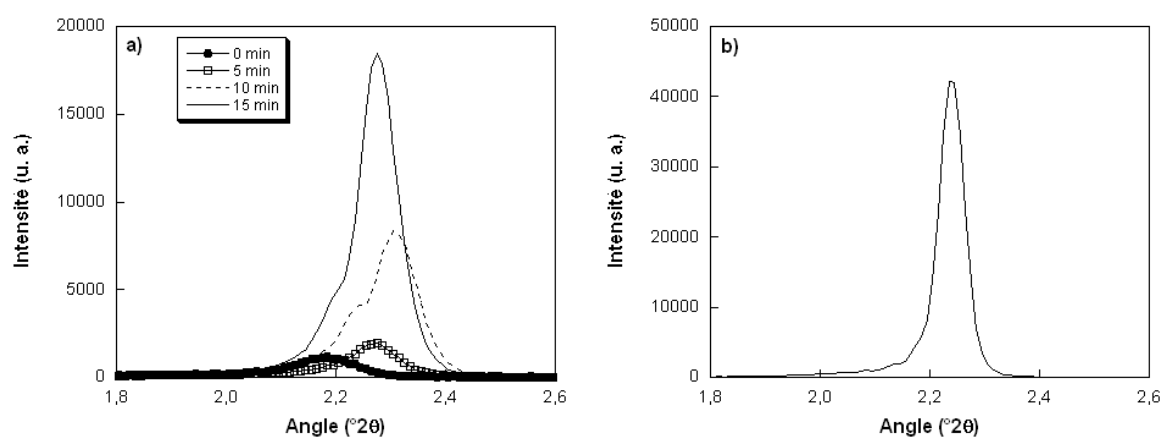


FIG. 2.9 – **a)** Evolution du pic de diffraction en fonction du temps de séchage des films sous flux humide (HR = 60%). Les dépôts ont eu lieu pendant 2 minutes dans la même atmosphère. **b)** Cas d'un dépôt court (10 secondes) suivi d'un séchage pendant 30 minutes en milieu humide (HR = 65%, imposée par une solution aqueuse saturée d'acétate de magnésium). Tous les diagrammes présentés ici correspondent à des films calcinés à 450°C. Les unités en ordonnée sont les mêmes pour les deux graphes.

La durée nécessaire à l'obtention d'une structure périodique bien organisée est donc beaucoup plus longue que dans le cas des films structurés par le CTAB : plusieurs minutes voire dizaines de minutes au lieu de quelques secondes. Grosso *et al.* ont constaté le même effet sur

<sup>¶</sup>La qualité de la structure est vérifiée par diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano. Dans cette géométrie, les films bruts ne donnent pas de pic de diffraction, à cause du faible contraste électronique entre les murs et le cœur hydrophobe des micelles. La caractérisation a donc été réalisée sur les films calcinés (pic (020) de la structure orthorhombique faces centrées, obtenue après calcination).

des films de silice mésoporeuse, structurés par le copolymère tribloc F127 EO<sub>106</sub>-PO<sub>70</sub>-EO<sub>106</sub> [14]. Le sol employé est le même que pour synthétiser les films au CTAB précédemment présentés. Le temps nécessaire pour la structuration passe de 30 secondes à quelques minutes. Ils attribuent cette différence au fait que les interactions tensioactif-silice sont du type S<sup>0</sup>I<sup>+</sup> et non pas S<sup>+</sup>X<sup>-</sup>I<sup>+</sup> comme dans le cas du CTAB (S désigne le tensioactif, I le réseau inorganique et X le contre-ion). Les interactions neutres étant moins fortes, l'auto-organisation serait retardée : la phase micellaire ordonnée met donc plus de temps à se former (plus de 2 minutes).

Les expériences présentées ci-dessus montrent également que **la vitesse de condensation de la silice est nettement ralentie** par rapport aux cas des films structurés par le CTAB (au bout de 2 minutes, le réseau n'a pas encore gélifié). Il est probable que la présence des blocs hydrophiles EO, qui interagissent avec la silice, ralentisse sa vitesse de polymérisation (par éloignement des amas).

**Par conséquent, il n'est pas étonnant que la structure formée soit une structure thermodynamiquement stable** [15], [16]. En variant le rapport molaire PE6800/Si, aucune autre structure n'a pu être stabilisée [1]. On peut remarquer la différence flagrante de comportement entre cette structure et les phases transitoires élaborées avec le CTAB, dont l'existence au sein des films ne perdure que quelques instants si la gélification n'intervient pas pour cimenter le système.

### 2.1.4 Bilan

Le système CTAB-TEOS permet donc d'élaborer trois structures : hexagonale 3D, cubique, hexagonale 2D, selon les fractions volumiques relatives des phases polaire et apolaire au moment de la gélification de la silice. Ces fractions volumiques sont gouvernées principalement par le rapport molaire CTAB/TEOS dans le sol avant le dépôt. Le dépôt par spin-coating induit des conditions de formation dynamiques qui permettent, grâce à la percolation de la silice, de stabiliser des structures absentes du diagramme de phases du CTAB en solution à l'équilibre (structures hexagonale 3D et cubique). Ceci est possible à condition que le sol de silice contienne des amas dont la taille moyenne et la vitesse de gélification permettent une cimentation des assemblages micellaires "au bon moment", et sans créer de déformation, d'où l'importance de l'état de condensation du sol et du taux d'humidité ambiante au moment du dépôt. Quant à la structure thermodynamiquement stable (structure hexagonale 2D), elle résulte uniquement des interactions à longue distance entre les micelles tubulaires, si bien que son apparition est indépendante de l'état de condensation du sol (pourvu que les amas ne soient pas trop gros) et de l'hygrométrie ambiante pendant le dépôt.

En utilisant le copolymère PE6800, nous obtenons une structure dans laquelle les mésopores sont plus gros. De plus, les blocs hydrophiles du copolymère sont situés au sein du réseau

de silice, ce qui devrait permettre d'augmenter la porosité des parois séparant les micelles. Nous avons vu que l'interaction de ces blocs avec les amas de silice diminue leur cinétique de gélification. Ainsi, il semble que l'utilisation de copolymères ne permette pas de figer des structures hors équilibre, contrairement au cas du CTAB.

La méthode de synthèse précédemment développée au laboratoire permet donc d'élaborer différentes mésostructures présentant des tailles, formes et agencements de micelles variés. A présent, il s'agit d'éliminer le tensioactif afin de rendre ces structures poreuses. C'est l'objet de la partie suivante.

## 2.2 Sélection des mésostructures candidates à l'élaboration de couches bas indice

Dans cette partie, nous sélectionnons parmi les structures précédemment présentées les mésophases intéressantes pour l'élaboration de couches à bas indice de réfraction. Il s'agit donc d'éliminer l'agent porogène afin d'obtenir des structures mésoporeuses.

Pour ce faire, diverses méthodes sont à notre disposition, notamment des techniques douces, compatibles avec les substrats organiques utilisés en optique ophtalmique. Ces méthodes sont décrites dans un premier temps.

Quelle que soit la technique employée, le départ du tensioactif s'accompagne d'une densification (retrait), c'est-à-dire d'une déformation de la structure. Selon les conditions choisies, la densification est plus ou moins avancée. L'utilisation de la calcination (traitement thermique à haute température), qui induit de forts retraits, permet de mettre en évidence les structures les plus résistantes aux déformations. Ainsi, dans cette partie, nous montrons que toutes les structures précédemment décrites ne possèdent pas la même robustesse.

Enfin, nous mettons en évidence l'influence de la répartition du tensioactif au sein de la matrice sur le choix du mode d'élimination du tensioactif.

### 2.2.1 Méthodes d'élimination du tensioactif

Les méthodes d'élimination du tensioactif sont présentées en considérant le cas des films de structure hexagonale 3D synthétisés avec le CTAB. Différentes techniques d'élimination de l'agent structurant sont comparées. L'objectif est d'éliminer le tensioactif en minimisant le retrait, afin de préserver un maximum de porosité. L'efficacité de l'élimination du CTAB est suivie par spectroscopie infrarouge en transmission. Les épaisseurs et indices sont mesurés par ellipsométrie spectroscopique à modulation de phase (voir annexe B).

Compte tenu de la faible résistance en température des substrats ophtalmiques, le traitement thermique maximal est de 110°C pendant 12h. A cette température, le CTAB est toujours présent dans la structure, nous utiliserons donc quelques-unes des techniques les plus couramment employées dans la littérature :

- solubilisation du tensioactif dans un solvant au reflux : éthanol [17]-[19], acétone [14] ;
- solubilisation dans un fluide supercritique : CO<sub>2</sub> [20], [21] ;
- dégradation par traitement UV-ozone [22], [23] ;
- dégradation par plasma d'oxygène [24] ou d'argon [25].

La calcination (sur substrat de verre ou de silicium) a aussi été étudiée pour comparaison.

### 2.2.1.1. Dégradation thermique (calcination)

La température de dégradation du CTAB est de 350°C [9].

La calcination a lieu dans un four sous air, sans balayage, selon les étapes suivantes :

- montée à 200°C en 1h40 ;
- montée à 300°C en 3h20 ;
- palier de 1h ;
- montée à 450°C en 2h30 ;
- palier de 1h.

La figure 2.10 montre les spectres infrarouge obtenus avant et après calcination. Les bandes caractéristiques du CTAB sont situées à 2954 (CH<sub>3</sub> as), 2925 (CH<sub>2</sub> as), 2853 (CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> s), 1489 (CH<sub>3</sub>), 1478 (CH<sub>3</sub>-N<sup>+</sup>) et 1468 (CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub> bend) cm<sup>-1</sup>. La bande large située entre 3200 et 3700 cm<sup>-1</sup> est caractéristique des groupements silanols SiO-H liés par liaisons hydrogène.

Après calcination, le CTAB a disparu et la bande large des silanols liés est remplacée par une bande mince à 3743 cm<sup>-1</sup>, qui indique que la surface du film comporte essentiellement des silanols isolés. Les silanols les plus proches les uns des autres ont condensé sous l'effet du traitement thermique. Ces réactions de condensation sont à l'origine d'une contraction du réseau : le retrait est d'environ 20%. L'indice final vaut 1,229, contre 1,480 avant traitement.

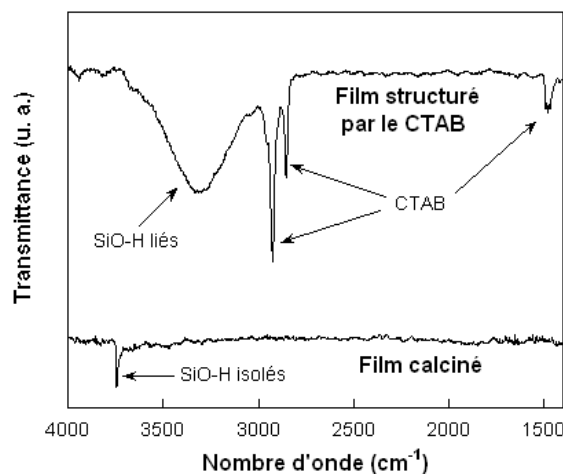


FIG. 2.10 – Spectres infrarouge en transmission de films bruts et calcinés, structurés par le CTAB.

Des méthodes douces ont également été employées. Dans tous les cas, les films subissent au préalable un traitement thermique à 110°C pendant 12h, destiné à renforcer le réseau de silice.

### **2.2.1.2. Solubilisation dans un solvant**

Les films sont plongés dans un solvant porté au reflux :

- acétone ( $T_{éb} = 56^{\circ}\text{C}$ ) pendant 2h ;
- éthanol ( $T_{éb} = 78^{\circ}\text{C}$ ) pendant 5h.

#### **2.2.1.2.a. Nécessité du traitement thermique consolidant**

Après dépôt, les films mésostructurés doivent subir un traitement améliorant leur état de condensation, avant de subir l'étape de lavage. En effet, un film plongé dans l'acétone juste après dépôt s'écroule et perd sa structure. Le même traitement effectué 24h après dépôt n'induit pas de perte de structure. Cependant, le retrait est supérieur au cas où le film a subi au préalable un traitement thermique consolidant pendant 12h à  $110^{\circ}\text{C}$ . Ce traitement thermique est associé à une diminution d'épaisseur de 6%. L'indice des films (avec tensioactif) passe de 1,480 à 1,489.

Ce type de consolidation a déjà été utilisé dans la littérature [14], [17]-[19], mais d'autres traitements peuvent également être employés : par exemple, un séjour dans une atmosphère saturée en ammoniac favorise la condensation du réseau [14], [18]. Une autre solution consiste à exposer le film à des vapeurs de TEOS ( $135^{\circ}\text{C}$  pendant 3h) [26]. Ce traitement est si efficace que le film ne subit ensuite aucun retrait lors de la calcination à  $400^{\circ}\text{C}$ .

#### **2.2.1.2.b. Lavage dans l'acétone**

La figure 2.11.a montre la disparition du CTAB après 2h de lavage. L'état de surface final du film est caractérisé par la présence de nombreux groupements silanols liés par liaisons hydrogène (bande large entre  $3200$  et  $3700\text{ cm}^{-1}$ ). La bande des silanols isolés apparaît aussi, à  $3743\text{ cm}^{-1}$ . L'état de condensation du film est beaucoup moins avancé que suite à la calcination. La surface du film est très hydrophile et probablement immédiatement couverte d'eau adsorbée.

L'évolution du pic de diffraction au cours des différents traitements indique un léger retrait (décalage du pic de Bragg vers les  $\theta$  croissants) et une augmentation du contraste électronique entre les parois et les mésopores lorsque le tensioactif est éliminé. Le retrait est de 5% supplémentaires par rapport au traitement thermique à  $110^{\circ}\text{C}$ , le retrait global vaut donc 11%. Sans l'étape de consolidation thermique, le retrait est de 17%. L'indice du film après solubilisation du CTAB vaut 1,273.

#### **2.2.1.2.c. Lavage dans l'éthanol**

Cette méthode est aussi efficace que la solubilisation par l'acétone. Sur le spectre infrarouge présenté sur la figure 2.12, les bandes présentes à  $2982$ ,  $2933$  et  $2903\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux groupements éthoxysilanes  $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$  formés par estérification des silanols par l'éthanol (ces bandes sont présentes dans le spectre du TEOS). L'état de surface final du film contient donc



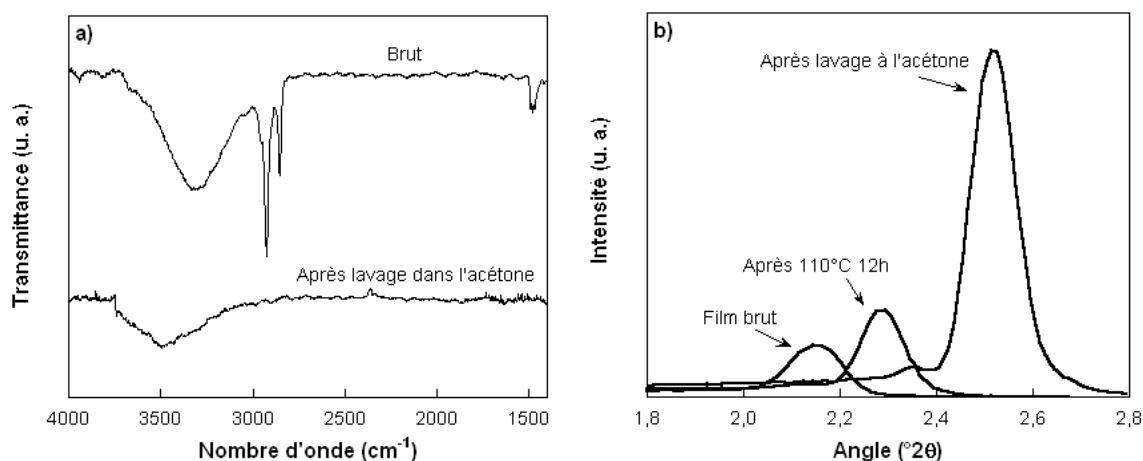


FIG. 2.11 – a) Spectres infrarouge en transmission d'un film mésostructuré avant et après lavage par l'acétone. b) Evolution correspondante du pic de diffraction de la structure.

moins de silanols que dans le cas du lavage dans l'acétone. Le retrait n'est que de 1 à 2%. Deux raisons peuvent expliquer ce résultat :

- l'éthoxylation de la surface empêche la condensation des silanols ;
- l'introduction des fonctions éthoxy au sein des murs a peut être aussi induit une dilatation de la structure.

Le retrait global après traitement thermique et lavage vaut 7%, et l'indice 1,285.

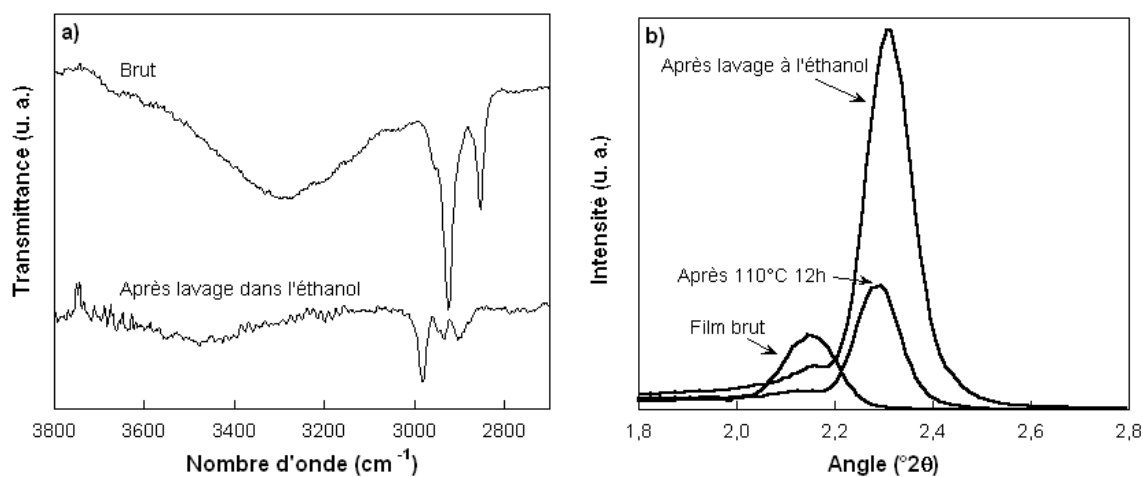


FIG. 2.12 – a) Spectres infrarouge en transmission d'un film mésostructuré avant et après lavage par l'éthanol. b) Evolution correspondante du pic de diffraction de la structure.

Comme dans le cas du lavage dans l'acétone, l'évolution du pic de diffraction indique une augmentation du contraste électronique entre les murs et les mésopores.

### 2.2.1.3. Dégradation par UV-ozone

Les films sont disposés dans une enceinte sous air hermétiquement fermée. Une lampe UV ( $\lambda = 185$  et  $254$  nm), placée dans un tube en quartz à l'intérieur de l'enceinte, induit la génération d'ozone qui oxyde la matière organique présente dans les films. Au bout d'1h15, l'ozone et les produits d'oxydation sont évacués par des cycles de pompage et de purge à l'azote. La distance lampe-échantillon vaut environ 5 cm, la puissance de la lampe est de  $0,35 \text{ mW/cm}^2$  à une distance de 50 cm ( $\lambda = 254$  nm). La température de la lampe UV en fonctionnement est de l'ordre de  $50^\circ\text{C}$ , le traitement a donc lieu quasiment à température ambiante.

Le spectre infrarouge de la figure 2.13 montre la disparition du tensioactif<sup>¶</sup>. L'état de surface du film après traitement est constitué de silanols liés et isolés. Ce traitement est connu pour rendre les surfaces très hydrophiles [22], [23].

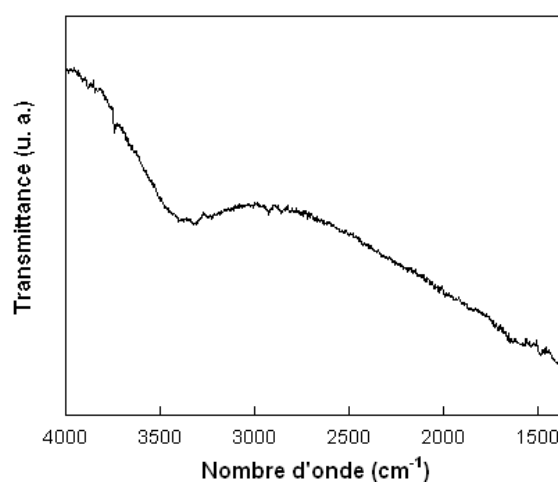


FIG. 2.13 – Spectre infrarouge en transmission d'un film mésoporeux, synthétisé avec le CTAB, après traitement UV-ozone pendant 1h15.

### 2.2.1.4. Dégradation par plasma

Le traitement plasma est effectué chez Essilor. Les films sont placés dans une enceinte munie d'électrodes permettant la génération d'un plasma. Après pompage, le gaz introduit dans l'enceinte est l'oxygène ou l'argon. La pression vaut 50 Pa. La puissance du plasma est fixée à 70% de la puissance maximale.

Au bout de 10 minutes de traitement, la température du substrat atteint  $85^\circ\text{C}$ . Comme le montre le spectre infrarouge de la figure 2.14, le plasma d'oxygène dégrade entièrement le CTAB, et des silanols isolés et liés apparaissent.

<sup>¶</sup>La ligne de base du spectre n'est pas horizontale car le spectre a été enregistré en transmission sous incidence normale. Les autres spectres de cette partie ont été effectués à l'incidence de Brewster et sous polarisation  $p$ , ce qui permet d'annuler les franges d'interférences du faisceau dans la couche, à l'origine des oscillations de la ligne de base du spectre.

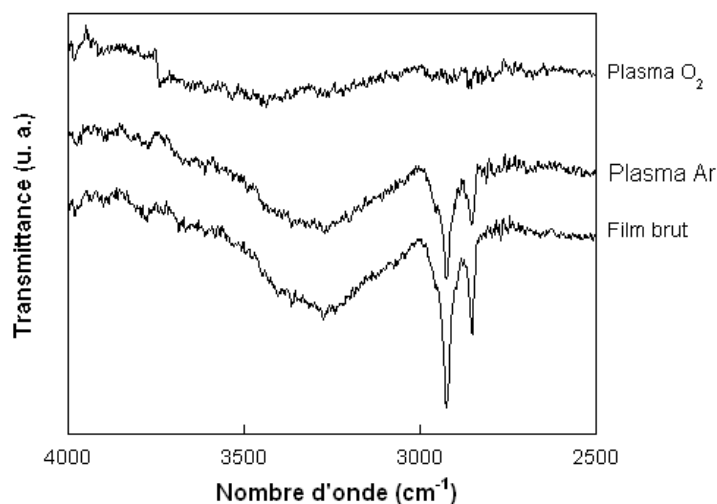


FIG. 2.14 – Spectres infrarouge en transmission de films mésostructurés synthétisés avec le CTAB, au cours des traitements par plasma d'oxygène ou d'argon (10 min).

La surface est moins hydrophile que dans le cas de la dégradation UV-ozone ou du lavage dans l'acétone. L'état de condensation est un peu plus avancé, ce qui est cohérent avec le fait que le retrait soit plus important : 11% contre 5% dans le cas du lavage dans l'acétone. D'autres travaux effectués sur des films mésoporeux de silice structurés par des copolymères confirment ces observations : le retrait subi par les films croît selon la séquence UV-ozone (20%) < plasma oxygène (23%) < calcination (33%) [24].

Le plasma d'argon est moins efficace que le plasma d'oxygène : à durée de traitement égale, moins de CTAB a été dégradé.

#### 2.2.1.5. Bilan

Le tableau 2.2 récapitule les caractéristiques des différents traitements utilisés pour éliminer le CTAB des films de structure hexagonale 3D. **Quel que soit le traitement utilisé, la structure périodique des films est conservée.**

Lorsque la température augmente, les réactions de condensation sont favorisées, d'où une densification importante. Les films lavés dans l'éthanol possèdent le retrait le plus bas, grâce au greffage des silanols par l'éthanol, qui évite leur condensation. Le retrait suite au traitement thermique consolidant et à l'élimination du tensioactif par lavage dans l'acétone est plus faible que celui constaté après calcination : 11% contre 20%. Cet effet a déjà été observé sur des films de silice de structure hexagonale 3D structurés par le CTAB : ceux-ci subissent 11% de retrait après 1h à 160°C puis 5h dans l'éthanol à chaud, contre 24% de retrait après calcination à 350°C [18].

Dans le tableau, les indices des films ne peuvent être comparés que si l'on prend en compte

	Calcination	Lavage acétone	Lavage éthanol	UV-ozone	Plasma oxygène
$T_{max}$	450°C	110°C	110°C	110°C	110°C
Durée	9h30	12h + 2h	12h + 5h	12h + 1h15	12h + 10 min
Retrait	20%	11%	6%		16%
$n_{final}$	1,229	1,273	1,285		
Etat de surface	SiOH isolés	Nombreux SiOH liés	SiOH liés et SiOEt	SiOH liés et isolés	SiOH liés et isolés

TAB. 2.2 – Caractéristiques des différents traitements utilisés pour éliminer le CTAB des films mésostructurés de structure hexagonale 3D : température maximale lors du traitement, durée, retrait, indice après élimination du tensioactif, et état de surface des films.

leur état de surface. Par exemple, le film lavé dans l'acétone possède un indice beaucoup plus élevé que le film calciné, même si le retrait qu'il a subi est inférieur, car sa surface est très hydrophile et est certainement couverte d'eau. De même, les films lavés dans l'éthanol ont été peu densifiés, mais l'estérification des silanols s'est traduite par une augmentation de l'indice (ajout de matière).

**Les techniques douces sont donc efficaces pour éliminer le CTAB. Les indices obtenus (1,27-1,29) sont tout à fait convenables pour élaborer des couches à bas indice de réfraction. De plus, nous pouvons moduler l'état de surface des films mésoporeux.** Or, nous verrons par la suite qu'il est très souvent utile de modifier la nature chimique de la surface des films mésoporeux, en faisant condenser sur les silanols des silanes portant un groupement fonctionnel. La quantité de fonctions greffées et l'efficacité de la réaction dépendent fortement de la quantité et de la nature des silanols présents sur la surface du mésoporeux après élimination du tensioactif. Il faudra donc choisir la technique d'élimination de l'agent porogène à bon escient.

A présent, il s'agit d'appliquer ces techniques d'élimination du tensioactif aux mésostructures décrites dans la partie précédente afin de préparer des films les plus poreux possible. Nous allons voir que toutes les mésophases ne conviennent pas, certaines d'entre elles étant plus robustes que d'autres. En fait, il existe un compromis entre une forte teneur en tensioactif et une bonne résistance au départ du tensioactif. Ce phénomène est illustré au mieux lorsque la technique choisie impose de fortes déformations, comme c'est le cas avec la calcination.

## 2.2.2 Compromis entre forte proportion de tensioactif et robustesse des structures

Dans cette partie, nous comparons la porosité potentiellement présente au sein des couches avec la porosité réellement obtenue après calcination, pour toutes les structures décrites dans la partie 2.1. La porosité potentiellement présente dans les films correspond au volume des micelles de tensioactif (qui donneront les mésopores) ainsi qu'à la porosité apportée par les murs séparant les micelles, et qui provient de la morphologie fractale des amas en solution (micropores). Après calcination, une mesure de l'indice de réfraction permet de calculer la porosité réelle. On met ainsi en évidence les structures pour lesquelles la densification est minimisée, ce qui témoigne de leur robustesse. Ces structures seront retenues pour l'élaboration de couches à bas indice de réfraction.

L'effet de l'organisation sera également étudié : nous essaierons de savoir si l'agencement périodique des micelles permet d'améliorer la valeur de l'indice.

### 2.2.2.1. Description des mésophases en termes de porosité potentielle

La composition du mélange à déposer étant connue, nous pouvons calculer la fraction volumique en tensioactif dans le film après évaporation des solvants, en supposant que le film ne subit aucun retrait lors du séchage. On peut obtenir de même la fraction volumique de pores après le départ du tensioactif.

#### 2.2.2.1.a. Films structurés par le CTAB

Les trois phases du diagramme de phases sont élaborées en faisant varier la quantité de CTAB dans le mélange avant dépôt. En augmentant le rapport molaire CTAB/TEOS, nous formons successivement les structures hexagonale 3D, cubique, et hexagonale 2D.

La fraction volumique en micelles  $\phi_{micelles}$  dans le film après départ des solvants vaut :

$$\phi_{micelles} = \frac{V_{micelles}}{V_{micelles} + V_{silice}} = \frac{\frac{n_{CTAB}M_{CTAB}}{\rho_{CTAB}}}{\frac{n_{CTAB}M_{CTAB}}{\rho_{CTAB}} + \frac{n_{TEOS}M_{amas}}{\rho_{amas}}}$$

Ce calcul nécessite de connaître la masse molaire  $M_{amas}$  et la densité  $\rho_{amas}$ . La partie 2.1 a montré grâce à une étude par RMN  $^{29}\text{Si}$  que le sol contient environ 1/3 de  $Q_2$ , de formule  $\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}$  et 2/3 de  $Q_3$ , de formule  $\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{1,5}$ . La formule "moyenne" des amas est donc  $\text{Si}(\text{OH})_{1,33}\text{O}_{1,33}$ , la masse molaire associée est 71,89 g/mol. Par ailleurs, nous verrons dans la partie suivante (2.3) que la densité des murs de silice de la structure hexagonale 3D après calcination (pour CTAB/TEOS = 0,10) vaut 1,65 g/cm<sup>3</sup>. Or, cette structure a subi une déformation, lors du séchage et de la calcination, de 26% par rapport à la structure micellaire idéale (ceci a

été déduit de l'évolution des paramètres cristallographiques déterminés par GISAXS). En supposant que les amas subissent la même perte de volume que le film, nous en déduisons leur densité avant séchage et calcination :  $\rho_{amas} = 1,22 \text{ g/cm}^3$ . Le volume molaire des amas de silice en solution (avant séchage) est alors égal à  $59 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

La porosité totale potentiellement présente dans nos films possède une contribution des murs et vaut :

$$\phi_{micelles} + (1 - \phi_{micelles}) \left( 1 - \frac{\rho_{amas}}{\rho_{squelette}} \right)$$

Le terme  $\left( 1 - \frac{\rho_{amas}}{\rho_{squelette}} \right)$  représente la porosité des amas. Il faut prendre en compte la densité du squelette de silice, qui n'est pas exactement égale à celle de la silice dense (voir partie 2.3) :  $\rho_{squelette} = 2,32 \text{ g/cm}^3$  contre 2,20 pour la silice fondue.

La figure 2.15 présente la fraction volumique de micelles et la porosité totale potentiellement présente dans les films en fonction du rapport molaire CTAB/TEOS.

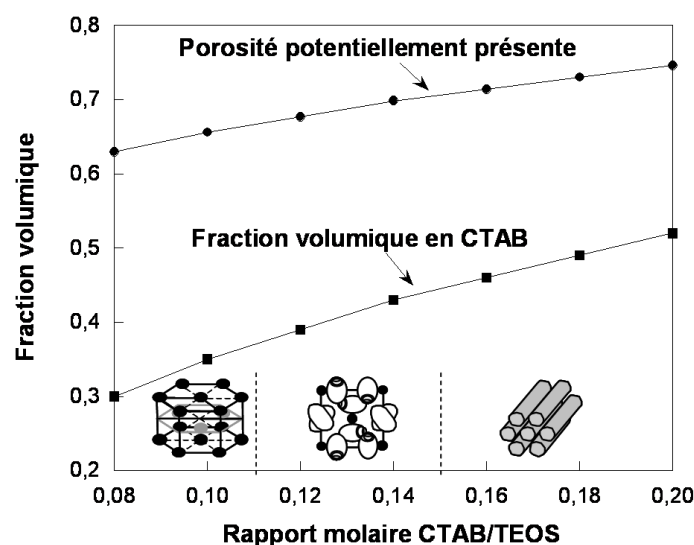


FIG. 2.15 – Evolution de la fraction volumique de CTAB et de la porosité potentielle (en supposant que le film ne subit aucun retrait lors du séchage) en fonction du rapport molaire CTAB/TEOS.

Les porosités potentielles atteignent des valeurs très élevées : jusqu'à 75%. L'écart entre la porosité totale et la fraction volumique de micelles correspond à la porosité apportée par les murs de silice (microporosité). La part de microporosité est non négligeable, elle représente au moins un tiers de la porosité totale. Lorsque la teneur en CTAB augmente, la part des micelles devient majoritaire.

Pour une structure donnée, lorsque le rapport molaire CTAB/TEOS augmente, le paramètre de maille diminue [1]. En solution, augmenter la concentration en tensioactif conduit à diminuer la distance d'équilibre entre micelles. Ainsi, dans les films, les micelles se rapprochent, le paramètre diminue, et les murs sont moins épais. **Une structure cristallographique n'est donc pas associée à une porosité fixe** : les paramètres de maille et la taille des murs s'ajustent en fonction de la proportion de CTAB.

#### 2.2.2.1.b. Films structurés par le PE6800

La fraction volumique en micelles dans la structure avant déformation vaut 57%, et la porosité potentielle totale environ 73%. Dans le cas du CTAB, une telle porosité potentielle est obtenue pour la structure hexagonale 2D (CTAB/TEOS = 0,18). La fraction volumique de micelles vaut alors 49%. La contribution des micelles à la porosité est donc plus grande dans le cas des copolymères que dans le cas du CTAB.

#### 2.2.2.2. Devenir des structures après calcination

Après calcination à 450°C, l'indice de réfraction des films est mesuré par ellipsométrie UV-visible ; on obtient ainsi les valeurs réelles de porosité.

##### 2.2.2.2.a. Films structurés par le CTAB

La figure 2.16.a présente l'indice des films après calcination, en fonction du rapport molaire CTAB/TEOS. Comme nous pouvons nous y attendre, l'indice commence par diminuer, pour atteindre un minimum à 1,213 lorsque CTAB/TEOS = 0,14 (structure cubique). Ensuite, pour la structure hexagonale 2D, l'indice augmente et atteint 1,354.

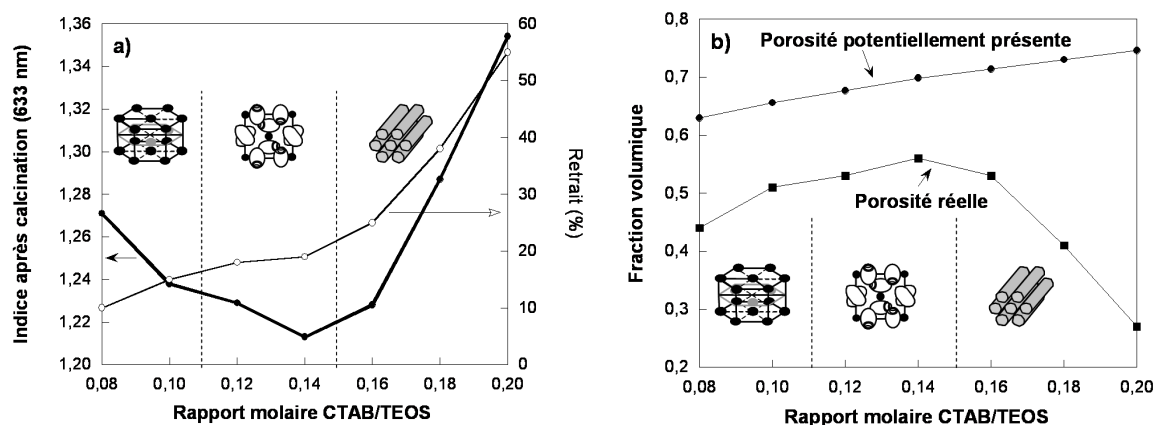


FIG. 2.16 – a) Indice et retrait des films après calcination, en fonction du rapport molaire CTAB/TEOS. b) Comparaison de la porosité effectivement présente dans les films, déterminée par la valeur de l'indice, et de la porosité potentielle (sans retrait).

Au fur et à mesure que le rapport molaire CTAB/TEOS augmente, les parois séparant les micelles s'amincissent. Elles deviennent donc plus fragiles. Pour les structures hexagonale 3D et cubique, les déformations (retraits) restent modérées et la structure périodique est conservée, mais pour la structure hexagonale 2D, les déformations augmentent fortement si bien que la périodicité des films est progressivement perdue. L'analyse de la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg de la structure hexagonale 2D indique une diminution importante des longueurs de cohérence lorsque le rapport molaire augmente : pour un rapport molaire CTAB/TEOS égal à 0,16, la longueur de cohérence vaut 30-40 nm, et elle passe à 10-20 nm lorsque le rapport molaire vaut 0,18. Comme le paramètre de maille vaut 6-7 nm, l'ordre n'est que local.

**Il existe donc un compromis entre une fraction volumique de micelles importante et une bonne résistance au retrait.** La figure 2.16.b illustre bien ce compromis. Sur cette figure, nous avons reporté la porosité des films après calcination (calculée à partir de la valeur de l'indice du squelette, cf. partie 2.3.2) ainsi que la porosité potentielle avant déformation.

On peut noter que les indices obtenus pour les teneurs en CTAB les plus faibles atteignent des valeurs tout à fait satisfaisantes : entre 1,21 et 1,27 pour les structures hexagonale 3D et cubique. **Ces deux structures sont donc adaptées à la synthèse de films à bas indice de réfraction, contrairement à la structure hexagonale 2D.**

#### 2.2.2.2.b. Films structurés par le PE6800

Lorsque les films au copolymère sont calcinés, ils subissent une contraction de 29%. Les films restent bien structurés, contrairement aux films synthétisés avec le CTAB possédant la même porosité potentielle (structure hexagonale 2D avec CTAB/TEOS = 0,18). Ceux-ci subissent un retrait plus élevé (38%) et perdent toute organisation. La différence de retrait a probablement pour origine l'épaisseur plus importante des parois, dans le cas du copolymère : celles-ci sont probablement moins déformables. C'est ce qui expliquerait la conservation de la structure. Une autre conséquence de la plus forte résistance aux déformations est l'obtention d'un film d'indice plus faible : une fois calciné, l'indice du film au PE6800 vaut 1,242, ce qui correspond à une porosité de 50%. Ces films seront donc eux aussi utilisables en tant que couches à bas indice de réfraction. **On peut donc assouplir le compromis entre forte porosité potentielle et risque de densification en augmentant l'épaisseur des parois.**

#### 2.2.2.3. Effet de l'organisation sur l'indice

Dans ce paragraphe, nous déterminons si l'organisation périodique des micelles a un effet bénéfique en termes d'indice, par rapport à un film désorganisé.

Un film est dit "désorganisé" lorsque son diagramme de diffraction en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  ne présente pas de pic de Bragg. Cela peut signifier deux choses :



- le film contient des micelles de CTAB mais elles ne sont pas agencées suivant une structure pouvant donner un pic de diffraction, c'est-à-dire que les longueurs de cohérence sont très faibles (ordre local) ;
- le film contient du CTAB à l'état dispersé ou partiellement agrégé, mais pas sous forme d'entités monodisperses comme les micelles.

Dans un film désorganisé, on peut donc s'attendre à avoir une variabilité de l'épaisseur des murs qui séparent les micelles (ou agrégats). Ceci peut éventuellement fragiliser certaines zones du film, donc favoriser la densification. Par ailleurs, le fait d'ordonner les micelles permet peut-être d'optimiser le remplissage du film, c'est-à-dire, dans un volume donné, de mettre plus d'agent porogène.

Deux films sont synthétisés dans les conditions suivantes : la composition du mélange à déposer est celle qui conduit à la structure hexagonale 3D (CTAB/TEOS = 0,10), les conditions de dépôt sont modulées de façon à obtenir un film bien organisé (HR = 65%) et un film désorganisé (HR = 85%). Il est probable que ce film contienne des micelles de CTAB, agencées aléatoirement ou tout au plus selon un ordre local.

Des mesures ellipsométriques effectuées avant et après calcination indiquent que les épaisseurs et indices sont identiques (aux incertitudes de mesure près). **On ne détecte donc pas d'effet de l'organisation sur les propriétés optiques, pour cette structure. Cependant, on s'attachera à toujours synthétiser des films les mieux ordonnés possible, afin de contrôler la reproductibilité des synthèses.**

#### 2.2.2.4. Conclusion

L'obtention de films les plus poreux possible est soumise à un compromis entre l'augmentation de la fraction volumique d'agent porogène (tensioactif) et la résistance des structures aux déformations subies pendant le départ et l'élimination du porogène. Les structures aux parois les plus minces sont trop fragiles et ne seront donc pas retenues pour l'élaboration de couches à bas indice de réfraction. Ainsi, la structure hexagonale 2D synthétisée avec le CTAB ne conviendra pas.

Par la suite, nous nous concentrerons sur la structure hexagonale 3D (CTAB/TEOS = 0,10). En effet, elle est probablement plus robuste que la structure cubique car la fraction volumique occupée par les parois est plus importante. Nous utiliserons également les films de structure orthorhombique à faces centrées synthétisés avec le copolymère, celui-ci permettant de préparer des films aux parois épaisses, peu déformables. Pour les deux structures retenues, les valeurs d'indice sont très basses (1,22-1,24 après calcination).

Il s'agit à présent de préparer des couches bas indice en éliminant le tensioactif par des techniques douces. Celles-ci ont été décrites dans le paragraphe 2.2.1, en prenant comme exemple

le cas de la structure hexagonale 3D. Pour cette structure, nous avons vu que les techniques douces sont efficaces, et s'accompagnent de retraits modérés (entre 6 et 16%). Dans le cas des films structurés par le copolymère, seul le lavage dans un solvant a été examiné.

### 2.2.3 Films structurés par le copolymère : utilisation de techniques douces

Comme dans le cas des films structurés par le CTAB, la solubilisation dans un solvant est précédée d'un traitement thermique consolidant à 110°C pendant 12h. Comme le montre le spectre infrarouge présenté sur la figure 2.17, le traitement thermique à 110°C induit l'oxydation des liaisons C-O du copolymère en carbonyle (apparition du massif vers 1720 cm<sup>-1</sup>).

Un lavage prolongé dans l'acétone (7h au lieu des 2h habituelles) ne permet pas d'extraire l'ensemble du copolymère de la structure. Ceci doit être dû à la localisation du tensioactif au sein des murs : les blocs hydrophiles, présents dans les parois de silice, sont vraisemblablement les plus difficiles à éliminer. Leur départ (partiel) est probablement à l'origine du retrait assez important constaté (20%). Néanmoins, la structure périodique est préservée (présence d'un pic de diffraction bien défini).

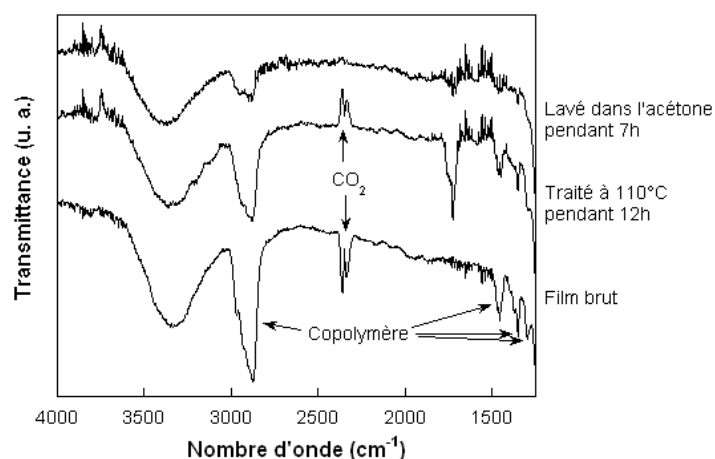


FIG. 2.17 – Spectres infrarouge en transmission d'un film mésostructuré au cours des traitements destinés à éliminer le PE6800.

Le départ du copolymère s'accompagne donc d'un retrait qui, en densifiant la structure, doit rendre plus difficile encore la solubilisation du copolymère restant dans les murs. Nous avons essayé de limiter le retrait de deux manières :

- en réduisant la durée du traitement thermique consolidant de 12 à 3h ;
- en neutralisant les silanols par un greffage au HMDS (remplacement du proton d'un silanol par -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, cf. partie bibliographique du chapitre 3).

Aucune de ces méthodes n'est concluante. Nous n'avons pas réussi à trouver de compromis

entre la consolidation de la structure et la solubilisation des blocs hydrophiles. A ce stade, l'indice obtenu est d'environ 1,30.

#### **2.2.4 Bilan**

Parmi les mésophases décrites dans la partie 2.1, seule la structure hexagonale 3D sera retenue comme candidate pour la préparation de couches à bas indice de réfraction. En effet, elle ne se déforme que modérément pendant le départ du CTAB, et les valeurs d'indice obtenues sont tout à fait satisfaisantes (entre 1,22 et 1,29). De plus, la répartition du tensioactif au sein de la structure permet l'utilisation de diverses techniques douces d'élimination du CTAB : solubilisation dans un solvant, dégradation par traitement UV-ozone ou par plasma.

## 2.3 Mise en œuvre de la structure hexagonale 3D en tant que couche bas indice

Afin de préparer des couches bas indice, nous avons montré que les films mésoporeux de structure hexagonale 3D, synthétisés avec le CTAB, semblent posséder la morphologie la plus intéressante. Il existe de nombreuses techniques d'élimination du tensioactif. *A priori* nous avons intérêt à choisir celle qui induit le minimum de densification. En fait, nous allons voir que la stabilité chimique des couches dépend de leur état de surface, donc de la méthode d'élimination choisie. L'étude présentée dans cette partie est menée dans le cas où l'état de surface est le plus simple, c'est-à-dire suite à la calcination : le film ne comporte alors que des silanols isolés.

### 2.3.1 Mise en évidence de la contamination des films

La figure 2.18 présente l'évolution de l'indice de réfraction d'un film de silice mésoporeuse calciné à 450°C laissé à l'air ambiant. L'indice, initialement très bas (1,229) augmente dans un premier temps très rapidement, puis après quelques jours la variation est plus lente. Au bout de 19 mois, l'indice atteint 1,450. Le contenu chimique du film est analysé par spectroscopie infrarouge en transmission (figure 2.18.b).

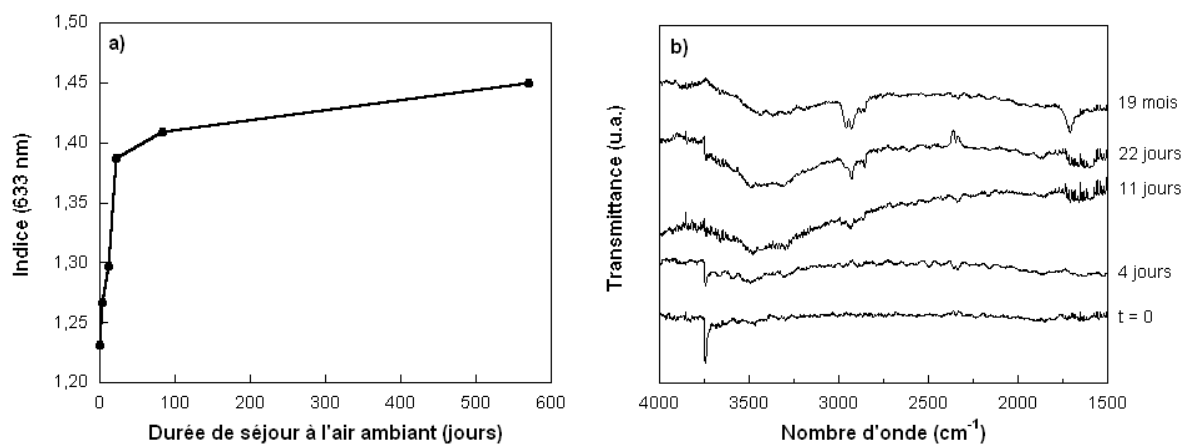


FIG. 2.18 – **a)** Evolution dans le temps de l'indice de réfraction d'un film de structure hexagonale 3D, calciné à 450°C, laissé à l'air ambiant. **b)** Spectres infrarouge en transmission correspondants.

Les spectres mettent clairement en évidence une variation du contenu du film au cours du temps. Initialement, la surface du film est couverte de liaisons silanols SiO-H isolées, comme l'indique la position de la bande de résonance située à 3743 cm<sup>-1</sup>. Puis l'intensité de cette bande diminue très rapidement, au profit de l'apparition d'une bande large, caractéristique des

groupements O-H liés par liaisons hydrogène, entre 3200 et 3700  $\text{cm}^{-1}$ . Le signal de l'eau sous forme moléculaire (bande à 1640  $\text{cm}^{-1}$ ) n'apparaît pas dans le spectre, mais il est possible que celle-ci ait été évacuée par la purge d'azote du spectromètre. La bande large correspond donc à des silanols liés. La largeur de la bande indique que les silanols font partie de chaînes de liaisons hydrogène, de longueurs très variables.

De l'eau s'est introduite au sein des films. Il peut s'agir d'une simple adsorption ou d'une condensation capillaire, qui interviendrait dans les micropores. La présence d'eau s'est accompagnée de l'hydrolyse des ponts siloxanes. Au bout de 4 jours, l'indice vaut 1,27, ce qui correspond à l'indice d'un film dont un quart de la porosité est rempli d'eau. Ensuite, des contaminants organiques viennent s'adsorber sur la surface des pores, comme l'indique la présence des bandes comprises entre 2840 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  (vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique des  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ ) et du massif entre 1650 et 1750  $\text{cm}^{-1}$  (qui peut correspondre à la présence de groupements carbonyles ou alcènes).

**Les films mésoporeux conservés à l'air subissent donc dans un premier temps l'introduction d'eau, qui induit l'hydrolyse des ponts siloxane, puis des contaminations organiques viennent s'adsorber ; la variation d'indice associée est beaucoup plus lente.** L'hydrolyse des ponts siloxane s'explique par un processus de mûrissement d'Ostwald : étant donné la forte énergie de surface de la silice, le système tend à diminuer sa surface spécifique par des réarrangements rendus possibles par l'hydrolyse des liaisons siloxanes. **Cependant, on constate que la structure périodique des films est conservée**, même au bout de 19 mois. On note simplement une décroissance de l'intensité du pic de diffraction et un léger affaissement de la structure (diminution d'épaisseur du film et de la longueur de cohérence des domaines cristallins). En revanche, la structure hexagonale 2D, qui possède des murs moins épais, s'effondre en 24h après calcination à 450°C si le film n'est pas préservé de l'humidité\*\* [1]. On remarque ici l'intérêt d'avoir sélectionné les structures aux parois les plus épaisses.

Ainsi, les effets de l'eau sont irréversibles. En microélectronique, l'introduction d'eau dans les films mésoporeux est également néfaste car elle induit une augmentation rapide de leur constante diélectrique : d'une part, l'eau possède une forte constante diélectrique ( $\epsilon = 81$ ) et d'autre part, les silanols produits sont très polarisables donc contribuent aussi à accroître la constante diélectrique. Il semble que l'équilibre entre le contenu du film et le taux d'humidité ambiant s'établisse de façon quasiment instantanée [27]. Quant aux molécules organiques, nous avons vérifié qu'elles peuvent être évacuées des films par un simple lavage dans du dichlorométhane.

Ces observations ont mis en évidence que les films mésoporeux sont inutilisables tels quels

---

\*\* Cette structure est obtenue avec le sol de silice mûri 30 minutes à 40°C, pour un rapport molaire CTAB/TEOS = 0,14 (cf. figure 2.1). Dans ce cas, la calcination ne détruit pas la structure.

en tant que couches bas indice. Une fraction de la porosité des films est accessible aux molécules de l'environnement. Nous avons donc cherché à caractériser la morphologie poreuse de cette structure, en particulier la connectivité entre pores et le degré d'accessibilité des molécules du milieu extérieur.

### 2.3.2 Caractérisation de la porosité par ellipsométrie infrarouge et porosimétrie ellipsométrique

L'objectif de cette étude est la caractérisation de la porosité des films de structure hexagonale 3D par ellipsométrie infrarouge et porosimétrie ellipsométrique. Cette étude a été menée en collaboration avec Alexis Bourgeois, Aline Brunet-Bruneau et Josette Rivory du Laboratoire d'Optique des Solides (UMR CNRS 7601 de l'Université Paris VI, voir annexe C pour plus de détails). Ces deux techniques renseignent sur :

- la porosité totale ;
- la répartition du volume poreux en fonction de la taille des pores, en exploitant des isothermes d'adsorption ;
- le degré d'accessibilité des pores (calcul du taux de remplissage), la connectivité des pores entre eux ;
- le diamètre des mésopores (équation de Kelvin).

#### 2.3.2.1. Détermination de la porosité totale

Les mesures d'ellipsométrie infrarouge conduisent à  $\omega_{TO} = 1057 \text{ cm}^{-1}$  pour le squelette de silice, ce qui correspond à une silice légèrement contrainte, de densité égale à  $2,32 \text{ g/cm}^3$ . **L'indice du squelette vaut alors  $n_{sk} = 1,488$**  à 600 nm. La fréquence du mode LO, à  $1110 \text{ cm}^{-1}$ , indique une **porosité totale de 53%**. La valeur de l'indice des films calcinés ( $n_0 = 1,221$ ) est cohérente avec ces données. Une valeur d'indice de squelette de 1,457 (silice amorphe) aurait conduit à sous-estimer la porosité de quelques pour cent (50 au lieu de 53%).

Les conditions de synthèse de notre sol de silice induisent la présence, outre d'entités linéaires, d'unités cycliques et polyédriques (on peut les détecter par RMN  $^{29}\text{Si}$  liquide) [3], [4], [28]. Il est probable que les angles de liaisons entre tétraèdres au sein de ces cycles soient déformés par rapport au cas idéal, ce qui peut être à l'origine de contraintes dans le réseau et expliquerait la valeur élevée de l'indice du squelette.

Innocenzi *et al.* ont préparé des films mésoporeux de silice à partir d'un sol similaire au nôtre (excès d'eau, pH proche de 2). Ils ont mis en évidence par spectroscopie infrarouge la présence d'espèces cycliques tétramériques au sein des films après dépôt du sol (présence de bandes à 600 et  $1200 \text{ cm}^{-1}$ ) [29]. Ensuite, le traitement thermique imposé aux films induit des

réarrangements qui conduisent à la disparition des espèces cycliques au-delà de 550°C [30]. Il est donc probable que notre réseau silicaté, calciné à 450°C, contienne des espèces cycliques contraintes, responsables de la valeur élevée de l'indice du squelette.

### 2.3.2.2. Répartition du volume poreux

L'analyse de la répartition du volume poreux en fonction de la taille des pores est effectuée à partir d'isothermes d'adsorption. Le gaz adsorbé est l'éthanol. A température ambiante, il condense facilement dans les pores de taille nanométrique<sup>††</sup>. A l'état liquide, son indice vaut 1,360 à 600 nm.

L'isotherme d'adsorption-désorption obtenue est représentée sur la figure 2.19. L'isotherme est de type IVc dans la classification IUPAC, caractéristique de matériaux comportant des micropores et des mésopores. L'absence d'hystérésis indique probablement un faible diamètre de mésopores [31], [32]. La variation d'épaisseur au cours de l'adsorption puis de la désorption n'est que de l'ordre de 1 à 2% (on peut voir sur la figure 2.20 la contraction du film lors de la condensation capillaire.) Il n'y a donc pas de changement de volume excessif du matériau pendant l'adsorption.

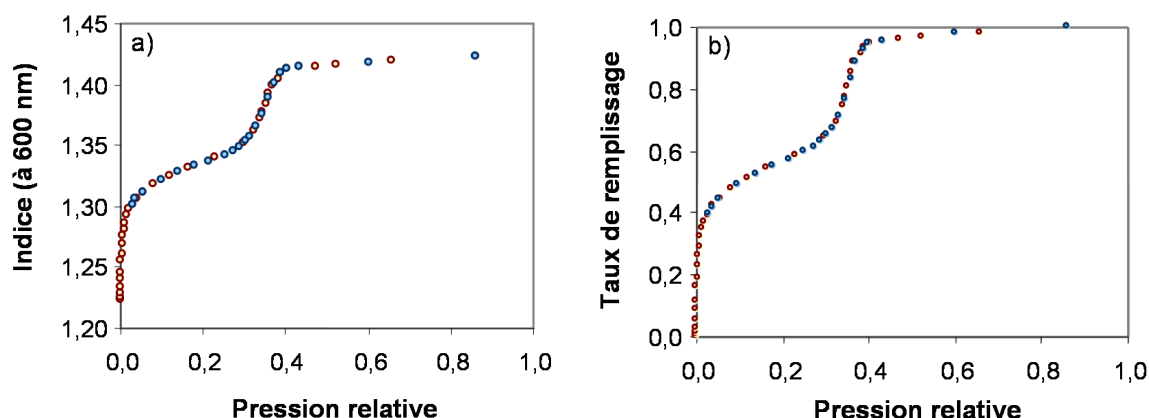


FIG. 2.19 – **a)** Isotherme d'adsorption-désorption d'éthanol ( $T = 28^{\circ}\text{C}$ ) dans un film mésoporeux de silice, de structure hexagonale 3D, calciné à 450°C. L'adsorption et la désorption sont confondues. **b)** Conversion de l'isotherme en graphe indiquant le taux de remplissage en fonction de la pression relative.

Lorsque l'isotherme est exprimée en taux de remplissage, on constate immédiatement que l'ensemble de la porosité est accessible aux molécules d'éthanol (le taux de remplissage atteint 1)<sup>‡‡</sup>. **La structure poreuse des films est donc entièrement ouverte sur l'extérieur.** On observe également un remplissage important des pores à très faible pression (micropores). **La**

<sup>††</sup> Sa pression de vapeur est de 40 mmHg à 19°C.

<sup>‡‡</sup> En choisissant un indice de squelette égal à 1,457, on aurait sous-estimé la porosité totale et obtenu un taux de remplissage supérieur à 1.

**porosité totale est en fait répartie en 35% de micropores et 65% de mésopores.** Les micropores sont issus de la morphologie fractale des amas de silice, synthétisés en milieu acide. Ils contribuent de façon non négligeable à la porosité totale, donc à baisser l'indice des films.

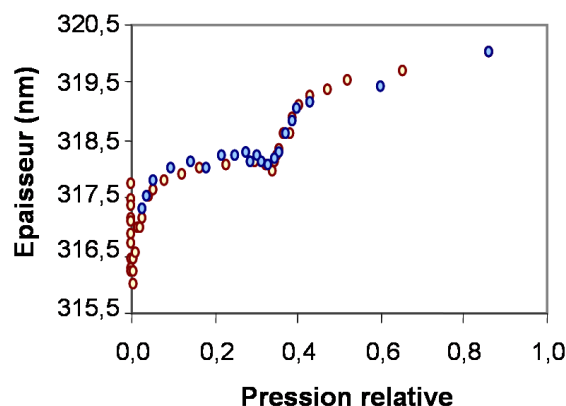


FIG. 2.20 – Variation de l'épaisseur des films au cours de l'adsorption-désorption d'éthanol.

Le diamètre des mésopores est calculé par l'équation de Kelvin. En supposant les pores de forme sphérique, le diamètre obtenu est de 4 nm, avec une distribution en taille très étroite, de  $\pm 0,1$  nm. Cette valeur est en accord avec le résultat d'une analyse quantitative des taches de diffraction d'un cliché de GISAXS enregistré pour le même type de films [1].

Les mésopores occupent 65% de la porosité totale, soit une fraction volumique de 34%. Cette valeur peut être obtenue de façon indépendante, en calculant le volume occupé par les mésopores au sein d'une maille élémentaire de la structure cristallographique. La maille hexagonale, de paramètres  $a$  et  $c$ , contient deux mésopores de rayon  $r = 2$  nm. Le volume mésoporeux vaut donc :

$$V_{meso} = 2 \frac{4/3\pi r^3}{a^2 c \sqrt{3}/2}$$

Les paramètres de maille de la structure hexagonale 3D après calcination valent  $a = 5,4$  et  $c = 6,4$  nm (déterminés par GISAXS). Ainsi  $V_{meso} = 0,40$ . Les deux méthodes sont donc cohérentes. En réalité, bien que les micelles de CTAB soient de forme sphérique, le retrait causé par le séchage et la calcination induit certainement des mésopores de forme ellipsoïdale.

Les caractéristiques des films mésoporeux de structure hexagonale 3D sont résumées dans le tableau 2.3.

La porosimétrie ellipsométrique couplée à l'ellipsométrie infrarouge a déjà été appliquée à l'étude de films mésoporeux de silice, structurés par le CTAB [33]. Les films étudiés présentent la structure cubique, ils sont obtenus avec un sol similaire au nôtre et pour un rapport molaire



Indice du squelette	1,488
Porosité totale	53%
Microporosité	19%
Mésoporosité	34%
Contribution des micropores au volume poreux	0,35
Contribution des mésopores au volume poreux	0,65
Taux de remplissage par l'éthanol	100%
Diamètre des mésopores	4 nm $\pm$ 0,1
Fraction volumique de pores dans les murs	29%

TAB. 2.3 – Caractéristiques de la porosité des films mésoporeux de silice, de structure hexagonale 3D, calcinés à 450°C.

CTAB/TEOS de 0,14 et non pas 0,10 comme dans le cas étudié ici. La porosité totale est donc plus importante (58% au lieu de 53), et la contribution des mésopores augmente (ils représentent 75% de la porosité contre 65).

Cette technique est cependant encore peu utilisée, malgré ses multiples avantages. La porosimétrie d'adsorption d'azote, habituellement employée pour les poudres, a été appliquée aux films, mais cela nécessite d'adapter la cellule de mesure et d'utiliser un nombre important d'échantillons afin de pouvoir détecter précisément la condensation [34]. De plus, le calcul des volumes poreux repose sur l'hypothèse que la densité du squelette est égale à celle de la silice dense (2,2 g/cm<sup>3</sup>). Enfin, la porosité fermée n'est pas mesurable.

La technique la plus proche de celle que nous avons utilisée est la réflectivité des rayons X combinée à la diffusion des rayons X ou des neutrons aux petits angles [35]. La diffusion aux petits angles permet de déterminer la densité du squelette, en minimisant le contraste par variation de la composition isotopique du gaz adsorbé. C'est l'analogue de l'ellipsométrie infrarouge. Quant à la réflectivité des rayons X, elle permet de mesurer la densité du film au fur et à mesure de l'adsorption, et donc de tracer les isothermes.

### 2.3.2.3. Discussion

La répartition de la porosité des films mésoporeux en mésopores et micropores a déjà été observée plusieurs fois [8], [33].

Les murs qui séparent les mésopores sont microporeux. Leur porosité est supérieure à celle d'un film obtenu en déposant le sol de silice, sans tensioactif (film déposé dans les mêmes conditions et calciné à 450°C). En effet, un tel film a une porosité de 18% (valeur calculée à partir de la mesure de l'indice dans le visible, en supposant que l'indice du squelette est inchangé) contre 29% dans le cas des murs du mésoporeux. Ceci signifie que le retrait subi par les parois qui entourent les micelles de CTAB est moins important. Ceci peut s'expliquer par le fait que le traitement thermique s'accompagne de réactions de condensation qui ont lieu avant

la dégradation du CTAB. En effet, celle-ci débute vers 200°C par la combustion de la tête ammonium [36]. Par conséquent, lors de la calcination, le réseau commence à condenser avant le départ du tensioactif, qui "tient" la structure. Innocenzi *et al.* ont également remarqué que la température de densification d'un film de silice mésostructuré est supérieure à celle d'un film sol-gel de silice [29].

Les films mésoporeux que nous avons synthétisés possèdent une morphologie poreuse entièrement interconnectée et ouverte sur l'extérieur. La figure 2.21 montre la structure en "éponge" de ces matériaux. **La surface spécifique élevée développée par les films est couverte de groupements silanols, très polaires, sur lesquels viennent s'adsorber toutes sortes de contaminants de l'atmosphère ambiante.**

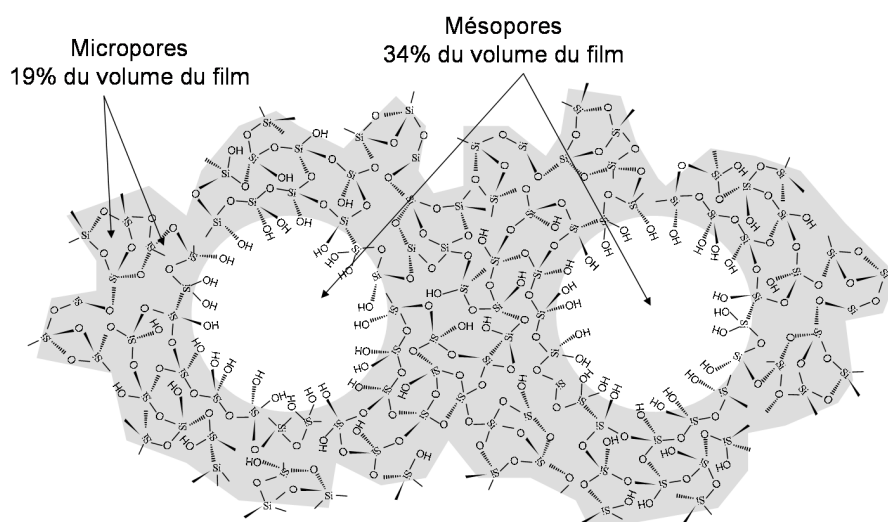


FIG. 2.21 – Représentation schématique de la morphologie poreuse de nos films mésoporeux à matrice de silice.

L'entrée des contaminants au sein de cette structure poreuse peut être limitée en jouant sur le degré d'accessibilité du film (aspect géométrique du problème) et/ou sur l'affinité chimique entre la surface interne du film et les divers contaminants.

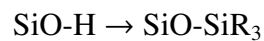
### 2.3.3 Méthodes envisagées pour stabiliser l'indice

Afin de limiter l'accès des molécules environnantes au film, une solution consiste à déposer une couche, sur la surface externe du film, qui jouerait le rôle de barrière. Une telle couche a été déposée sur nos films mésoporeux calcinés, par évaporation d'un polyfluoroalkyl-polysilazane (dépôt effectué chez Essilor). Ce type de silane a été choisi pour ses propriétés hydrophobes et oléophobes. Deux épaisseurs ont été déposées : 10 et 20 nm (épaisseurs mesurées sur une

surface dense). Après dépôt, l'angle de contact avec l'eau mesuré sur l'échantillon vaut 109°, ce qui indique la présence du silane en surface du mésoporeux. Le silane n'a donc pas ou peu diffusé dans la couche mésoporeuse. Le suivi par spectroscopie infrarouge du contenu du film au cours du temps indique que de l'eau parvient toujours à s'introduire dans les films (apparition de silanols liés), mais moins rapidement que si le film n'est pas protégé par le silane. Aucun effet de l'épaisseur du dépôt de silane n'a été constaté. Cette méthode ne ferme donc pas suffisamment l'accès de l'eau à la structure poreuse. L'élimination des silanols est alors envisagée.

Pour ce faire, il existe différents traitements. Une première catégorie d'entre eux consiste à faire condenser les silanols, grâce à un traitement thermique. Celui-ci est effectué à haute température, typiquement 400-500°C. Ce type de traitement thermique dit "déshydroxylant" est beaucoup utilisé en microélectronique pour stabiliser les structures vis-à-vis de l'eau [37], [38]. A ce stade, les silanols résiduels sont principalement les silanols isolés. Pour un film mésoporeux, l'élimination des silanols isolés résiduels a lieu à partir de 950°C [30]. Cependant, cette condensation est associée à l'effondrement de la structure mésoporeuse (densification complète). Ces traitements thermiques sont associés à des retraits importants et sont bien évidemment incompatibles avec les limitations en température des substrats organiques.

L'élimination des silanols sera donc réalisée par greffage covalent de fonctions hydrophobes et/ou oléophobes, notées R. La réaction consiste à remplacer le proton du groupement silanol par une fonction -SiR<sub>3</sub>, attachée ainsi de façon covalente au réseau :



Les différentes méthodes utilisées pour modifier la nature chimique de la surface des films mésoporeux font l'objet du chapitre 3.

## 2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons cherché à identifier les structures candidates à l'élaboration de couches à bas indice de réfraction.

Deux agents porogènes ont été utilisés : un tensioactif cationique, le CTAB, et un copolymère à blocs, le PE6800. En ce qui concerne le système CTAB-TEOS, différentes structures ont été obtenues, le principal paramètre permettant de varier les structures étant le rapport molaire CTAB/TEOS dans le mélange avant dépôt. Parmi les trois structures obtenues (hexagonale 3D, cubique, hexagonale 2D), les deux premières sont des phases micellaires transitoires, figées par la percolation des amas de silice pendant le dépôt. La vitesse de gélification des amas est gouvernée par la durée de mûrissement du sol et l'hygrométrie pendant le dépôt. Quant à la structure hexagonale 2D, thermodynamiquement stable, son domaine d'existence est beaucoup plus étendu : en effet, l'existence de cette structure n'est pas soumise à des contraintes sur la vitesse de gélification de la silice, elle est donc obtenue beaucoup plus aisément. Malheureusement, elle est trop fragile pour résister aux déformations induites par le départ du tensioactif.

En revanche, le système PE6800-TEOS permet d'obtenir une structure, thermodynamiquement stable, qui possède des murs suffisamment épais pour supporter les déformations importantes imposées par un traitement thermique à haute température. Cependant, nos tentatives d'élimination du copolymère par une technique douce, la solubilisation dans l'acétone, ont été vaines, probablement à cause de l'enchevêtrement des blocs hydrophiles du copolymère avec la silice.

Un bon compromis entre porosité, robustesse et facilité d'élimination du tensioactif par des techniques douces, réside dans le choix de la structure hexagonale 3D, préparée avec le CTAB. L'indice de cette structure mésoporeuse vaut entre 1,22 et 1,28 selon la méthode d'élimination du tensioactif choisie, ce qui convient pour l'élaboration de couches à bas indice de réfraction.

Cependant, cette structure n'est pas utilisable telle quelle : la présence des groupements silanols en surface, associée au fait que la structure poreuse est entièrement ouverte sur l'extérieur, sont responsables de l'adsorption rapide de contaminants (eau et molécules organiques). Nous chercherons donc à rendre l'état de surface de cette structure hydrophobe et oléophobe, en passivant les silanols de la façon la plus efficace possible. Cette étape fait l'objet du chapitre suivant.

## Bibliographie

- [1] S. Besson, "Films organisés de silice mésoporeuse : synthèse, caractérisation structurale et utilisation pour la croissance de nanoparticules," *Thèse de Doctorat de l'Ecole Polytechnique*, 2002.
- [2] S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, C. Jacquiod, and J.-P. Boilot, "Phase diagram for mesoporous CTAB-silica films prepared under dynamic conditions," *J. Mater. Chem.*, vol. 13, pp. 404–409, 2003.
- [3] F. Devreux, J.-P. Boilot, F. Chaput, and A. Lecomte, "Sol-gel condensation of rapidly hydrolyzed silicon alkoxides : a joint  $^{29}\text{Si}$  NMR and small-angle X-ray scattering study," *Phys. Rev. A*, vol. 41, no. 12, pp. 6901–6909, 1990.
- [4] J. C. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Acad. Press, 1990.
- [5] F. Cagnol, D. Grosso, G. J. de A. A. Soler-Illia, E. Crepaldi, F. Babonneau, H. Amenitsch, and C. Sanchez, "Humidity-controlled mesostructuration in CTAB-templated silica thin film processing. The existence of a modulable steady-state," *J. Mater. Chem.*, vol. 13, no. 1, pp. 61–66, 2003.
- [6] D. Grosso, F. Cagnol, G. J. de A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, and C. Sanchez, "Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 14, no. 4, pp. 309–322, 2004.
- [7] D. Grosso, F. Babonneau, P.-A. Albouy, H. Amenitsch, A. R. Balkenende, A. Brunet-Bruneau, and J. Rivory, "An in-situ study of mesostructured CTAB-silica film formation during dip-coating using time-resolved SAXS and interferometry measurements," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 2, pp. 931–939, 2002.
- [8] M. Klotz, A. Ayral, C. Guizard, and L. Cot, "Synthesis conditions for hexagonal mesoporous silica layers," *J. Mater. Chem.*, vol. 10, pp. 663–669, 2000.
- [9] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 24, pp. 6024–6036, 1998.
- [10] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores," *Science*, vol. 279, pp. 548–552, 1998.
- [11] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, and R. Ryoo, "Characterization of the porous structure of SBA-15," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 7, pp. 1961–1968, 2000.
- [12] K. Miyazawa and S. Inagaki, "Control of the microporosity within the pore walls of ordered mesoporous silica SBA-15," *Chem. Comm.*, vol. 21, pp. 2121–2122, 2000.
- [13] A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, F. Cagnol, D. Grosso, C. Sanchez, and J. Rivory, "An in-situ study of mesostructured CTAB-silica film formation using infrared ellipsometry : evolution of water content," *Thin Solid Films*, vol. 455–456, pp. 656–660, 2004.

- [14] D. Grosso, A. R. Balkenende, P.-A. Albouy, A. Ayral, H. Amenitsch, and F. Babonneau, "Two-dimensional hexagonal mesoporous silica thin films prepared from block copolymers : detailed characterization and formation mechanism," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 5, pp. 1848–1856, 2001.
- [15] G. Wanka, H. Hoffmann, and W. Ulbricht, "Phase diagrams and aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-poly(oxyethylene) triblock copolymers in aqueous solutions," *Macromolecules*, vol. 27, no. 15, pp. 4145–4159, 1994.
- [16] S. Besson, C. Ricolleau, T. Gacoin, C. Jacquioud, and J.-P. Boilot, "Highly ordered orthorhombic mesoporous silica films," *Microp. Mesop. Mater.*, vol. 60, pp. 43–49, 2003.
- [17] Z.-L. Hua, J.-L. Shi, L. Wang, and W.-H. Zhang, "Preparation of mesoporous silica films on a glass slide : surfactant template removal by solvent extraction," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 292, pp. 177–183, 2001.
- [18] D. Grosso, A. R. Balkenende, P.-A. Albouy, M. Lavergne, L. Mazerolles, and F. Babonneau, "Highly oriented 3D-hexagonal silica thin films produced with cetyltrimethylammonium bromide," *J. Mater. Chem.*, vol. 10, no. 9, pp. 2085–2089, 2000.
- [19] D. Grosso, A. R. Balkenende, P. A. Albouy, and F. Babonneau, "Structural analysis of hexagonal mesoporous silica films produced from triblock-copolymer-structuring sol-gel," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 129, pp. 673–682, 2000.
- [20] L. Huang, C. Poh, S. C. Ng, K. Hidajat, and S. Kawi, "Preparation of supported mesoporous thin films concerning template removal by supercritical fluid extraction," *Langmuir*, vol. 21, no. 4, pp. 1171–1174, 2005.
- [21] R. van Grieken, G. Calleja, G. D. Stucky, J. A. Melero, R. A. Garcia, and J. Iglesias, "Supercritical fluid extraction of a nonionic surfactant template from SBA-15 materials and consequences on the porous structure," *Langmuir*, vol. 19, no. 9, pp. 3966–3973, 2003.
- [22] T. Clark, J. D. Ruiz, H. Fan, C. J. Brinker, B. I. Swanson, and A. N. Parikh, "A new application of UV-ozone treatment in the preparation of substrate-supported, mesoporous thin films," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 12, pp. 3879–3884, 2000.
- [23] A. Hozumi, H. Sugimura, K. Hiraku, T. Kameyama, and O. Takai, "Low-temperature elimination of organic components from mesostructured organic-inorganic composite films using vacuum ultraviolet light," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 12, pp. 3842–3847, 2000.
- [24] J. M. Gomez-Vega, K. Teshima, A. Hozumi, H. Sugimura, and O. Takai, "Mesoporous silica thin films produced by calcination in oxygen plasma," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 169–170, pp. 504–507, 2003.
- [25] A. Palaniappan, J. Zhang, X. Su, and F. E. H. Tay, "Preparation of mesoporous silica films using sol-gel process and argon plasma treatment," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 395, pp. 70–74, 2004.
- [26] N. Nishiyama, S. Tanaka, Y. Egashira, Y. Oku, and K. Ueyama, "Enhancement of structural stability of mesoporous silica thin films prepared by spin-coating," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 10, pp. 4229–4234, 2002.

- [27] S. Baskaran, J. Liu, K. Domansky, N. Kohler, X. Li, C. Coyle, G. E. Fryxell, S. Thevuthasan, and R. E. Williford, "Low dielectric constant mesoporous silica films through molecularly templated synthesis," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 4, pp. 291–294, 2000.
- [28] L. W. Kelts and N. J. Armstrong, "A silicon-29 NMR study of the structural intermediates in low pH sol-gel reactions," *J. Mater. Res.*, vol. 4, no. 2, pp. 423–433, 1989.
- [29] P. Innocenzi, P. Falcaro, D. Grosso, and F. Babonneau, "Order-disorder transitions and evolution of silica structure in self-assembled mesostructured silica films studied through FTIR spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 20, pp. 4711–4717, 2003.
- [30] P. Falcaro, D. Grosso, H. Amenitsch, and P. Innocenzi, "Silica orthorhombic mesostructured films with low refractive index and high thermal stability," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 30, pp. 10942–10948, 2004.
- [31] S. Inoue, Y. Hanzawa, and K. Kaneko, "Prediction of hysteresis disappearance in the adsorption isotherm of nitrogen on regular mesoporous silica," *Langmuir*, vol. 14, no. 11, pp. 3079–3081, 1998.
- [32] P. L. Llewellyn, Y. Grillet, F. Schüth, H. Reichert, and K. K. Unger, "Effect of pore size on adsorbate condensation and hysteresis within a potential model adsorbent : M41S," *Microporous Mater.*, vol. 3, no. 3, pp. 345–349, 1994.
- [33] A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, S. Fisson, B. Demarets, D. Grosso, F. Cagnol, C. Sanchez, and J. Rivory, "Determination of pore size distribution in thin organized mesoporous silica films by spectroscopic ellipsometry in the visible and infrared range," *Thin Solid Films*, vol. 447–448, pp. 46–50, 2004.
- [34] A. Ayral, A. E. Mansouri, M.-P. Vieira, and C. Pilon, "Porosity of sol-gel derived silica coatings on glass substrates," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 17, pp. 883–885, 1998.
- [35] B. D. Vogt, R. A. Pai, H.-J. Lee, R. C. Hedden, C. L. Soles, W.-L. Wu, E. K. Lin, B. J. Bauer, and J. J. Watkins, "Characterization of ordered mesoporous silica films using small-angle neutron scattering and X-ray porosimetry," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 6, pp. 1398–1408, 2005.
- [36] J.-M. Berquier, P. Nael, J. Jupille, and C. Jacquiod, "Infrared evidence for Hofmann reaction during calcination of surfactant-templated silica films and analysis of the resulting surface sites," *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, vol. 19, pp. 83–87, 2000.
- [37] S. Yu, T. K. S. Wong, K. Pita, X. Hu, and V. Ligatchev, "Surface modified silica mesoporous films as low dielectric constant intermetal dielectric," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 6, pp. 3338–3344, 2002.
- [38] Q. Han, C. Walfried, O. Escorcía, R. Albano, I. L. Berry, J. Jang, and I. Ball *Patent No. WO 03/015150 A1*, Axcelis Technologies Inc., Chemat Technology Inc., February 2003.





## Chapitre 3

# Films mésoporeux structurés hydrophobes

L'utilisation de films mésoporeux à matrice de silice pour l'élaboration de couches à bas indice de réfraction se heurte à un problème d'instabilité chimique de ces couches : du fait de la grande quantité de silanols présents sur leur surface et de leur fort degré d'accessibilité, ces films absorbent les contaminants environnants (eau et composés organiques) et leur indice de réfraction augmente très rapidement. Il faut donc modifier la nature chimique de la surface des films. L'eau étant le contaminant le plus abondant, nous chercherons dans un premier temps à rendre les couches suffisamment hydrophobes pour éviter l'introduction d'eau. Ce chapitre est donc consacré à la préparation de films mésoporeux structurés les plus hydrophobes possible.

Pour ce faire, diverses méthodes sont à notre disposition. Elles sont décrites en détail dans la première partie de ce chapitre. Une première voie étudiée est le greffage de silanes hydrophobes sur des films mésoporeux de silice (*greffage post-synthétique*). Une seconde voie de synthèse consiste à élaborer des films mésostructurés à partir d'un sol hybride organique-inorganique à la place du sol de silice utilisé jusqu'à présent. Nous parlerons alors de *synthèse directe*. Nous appliquerons cette méthode en nous efforçant de préparer des films les mieux organisés possible. Nous essaierons également de comprendre comment le mécanisme de synthèse de films bien structurés proposé au chapitre 2 s'applique dans le cas où le sol est hybride.

Enfin, nous déterminerons quelle est la méthode la plus efficace, en termes de quantités de groupements hydrophobes greffés et de valeurs d'indice atteintes, pour préparer des films mésoporeux structurés hydrophobes à bas indice de réfraction.



## 3.1 Méthodes de fonctionnalisation : état de l'art

La fonctionnalisation de films de silice mésoporeuse n'a pas seulement pour but d'améliorer leur stabilité chimique (en vue de stabiliser leur indice ou leur fonction diélectrique), mais s'inscrit dans une problématique plus générale de synthèse de films mésoporeux à matrice hybride organique-inorganique. Il est très souvent nécessaire d'incorporer des fonctions choisies aux films mésoporeux afin de leur conférer des propriétés particulières qui associent les propriétés inorganiques du réseau de silice aux fonctions apportées par le groupement organique. Ces propriétés trouvent des applications dans le domaine de la catalyse [1], de la séparation [2], de l'optique [3], de l'adsorption de cations métalliques [4]...

Dans cette première partie, nous dressons un bilan des différents travaux sur la synthèse de films mésoporeux *organisés*, à matrice hybride organique-inorganique.

### 3.1.1 Fonctionnalisation par greffage post-synthétique

#### 3.1.1.1. Principe

La surface des matériaux mésoporeux (après élimination du tensioactif) à matrice de silice comporte des fonctions silanols SiOH sur lesquelles différents types de molécules peuvent réagir. Le greffage post-synthétique consiste à modifier un matériau mésoporeux par greffage de fonctions organiques sur sa surface à l'aide d'un organosilane. Cette *silylation* peut faire intervenir différents silanes :

chlorosilanes :  $\text{SiO-H} + \text{Cl-SiR}_3 \rightarrow \text{SiO-SiR}_3 + \text{HCl}$

alcoxysilanes :  $\text{SiO-H} + \text{R}'\text{O-SiR}_3 \rightarrow \text{SiO-SiR}_3 + \text{R}'\text{OH}$

silazanes, par exemple un disilazane :  $2 \text{SiO-H} + \text{HN-(SiR}_3)_2 \rightarrow 2 \text{SiO-SiR}_3 + \text{NH}_3$

avec R un groupement fonctionnel stable dans les conditions de greffage (R = alkyle, aryle, perfluoroalkyle...).

La réactivité des silanes suit l'ordre chlorosilanes > silazanes > alcoxysilanes. Les réactions peuvent être catalysées par une base comme la triéthylamine Et<sub>3</sub>N.

Les principales études concernent la fonctionnalisation des poudres mésoporeuses, il existe quelques exemples consacrés aux films. Les travaux sur les poudres permettent de mettre en évidence les principales difficultés de cette méthode de fonctionnalisation.

#### 3.1.1.2. Fonctionnalisation des poudres mésoporeuses

Le greffage peut avoir lieu en phase vapeur, mais la réaction a le plus souvent lieu en phase liquide. Une difficulté majeure de la fonctionnalisation post-synthétique réside dans les problèmes de diffusion du silane vers les silanols. Anwander *et al.* ont montré dans le cas de

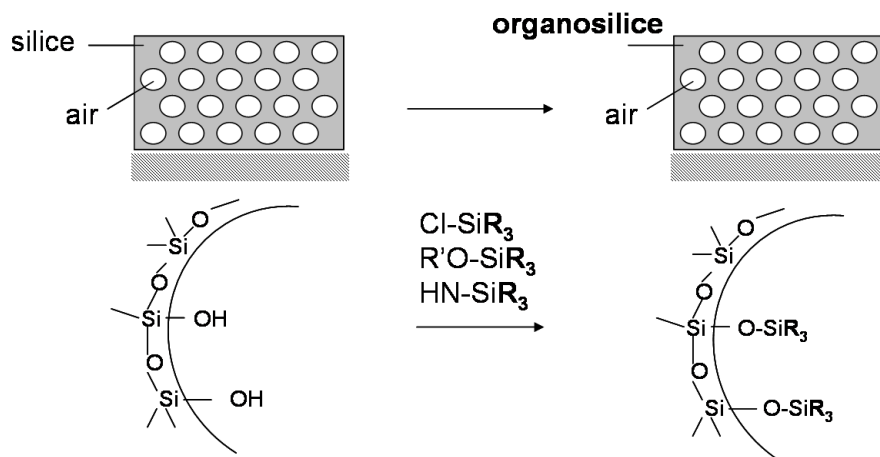


FIG. 3.1 – Principe du greffage post-synthétique

poudres MCM-41 greffées en phase liquide avec des silazanes que le taux de greffage diminue lorsque la taille du silane augmente [5]. Les silanols n'ayant pas pu réagir avec les silanes les plus encombrés restent cependant partiellement accessibles à des silanes moins volumineux. Cette propriété est mise à profit pour augmenter le taux de couverture, et donc la stabilité hydrothermale des MCM-41 : lorsque ce matériau est greffé simultanément par le chloropropyltrichlorosilane  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  et le méthyltrichlorosilane  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , il est plus stable que s'il était greffé par le chloropropyltrichlorosilane seul [6].

L'état de surface de la silice joue également un rôle important [7]. En effet, le greffage post-synthétique est inefficace sur les silanols liés par liaisons hydrogène : la silylation s'effectue sur les silanols isolés et géminés ( $\text{Si}(\text{OH})_2$ ) [8], [9]. On peut augmenter le taux de couverture en augmentant le nombre de silanols de surface, par exemple en jouant sur la technique d'élimination du tensioactif ou en hydratant légèrement la surface. Ainsi, en utilisant un silane trifonctionnel et des quantités d'eau contrôlées, la surface du mésoporeux peut être recouverte d'une monocouche de silane [10]. Cependant, les quantités d'eau adsorbées doivent être limitées pour éviter la condensation anarchique du silane sur lui-même.

La fonctionnalisation peut également être effectuée en même temps que l'élimination du tensioactif, par exemple en laissant le matériau mésostructuré (avec tensioactif) séjourner dans un trialkylchlorosilane au reflux [11]. Cette méthode a deux avantages par rapport au cas où le greffage est réalisé suite à la calcination : le retrait est minimisé et le taux de greffage est supérieur car il y a plus de silanols fonctionnalisables.

### 3.1.1.3. Cas des films

Comme pour les poudres, le greffage peut avoir lieu en phase liquide ou en phase vapeur. La plupart des greffages post-synthétiques sont effectués sur des films dont le tensioactif a été

éliminé par calcination. Le greffage du HMDS (1,1,1,3,3,3-hexaméthylidisilazane, de formule  $\text{HN}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ) est certainement le plus répandu dans la littérature. Il a pour but de rendre les films mésoporeux hydrophobes afin notamment de stabiliser leur constante diélectrique [12], [13]. La fonctionnalisation hydrophobe a également été effectuée en utilisant des chlorosilanes à chaîne fluorée [14]. Ce type de greffage permet aussi d'incorporer des fonctions thiols et amines [15].

### 3.1.2 Fonctionnalisation directe

#### 3.1.2.1. Principe

La fonctionnalisation directe consiste à synthétiser un sol organosilicié auquel est ajouté l'agent structurant, avant de procéder au dépôt du film. Le plus souvent, le sol est préparé par hydrolyse et condensation (*co-condensation*) d'un mélange de tétraalcoxysilanes ( $\text{Si}(\text{OR}')_4$ ) et d'organosilanes, le plus souvent des trialcoxysilanes ( $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ ) afin de pouvoir former un réseau tridimensionnel.

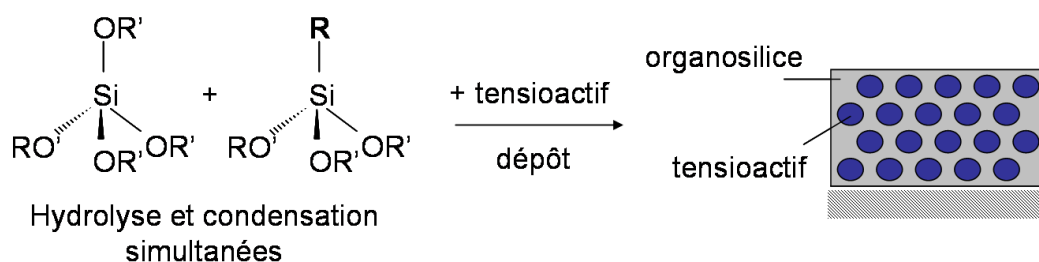


FIG. 3.2 – Principe de la co-condensation

Afin de maximiser l'hydrophobie des films synthétisés, le sol est parfois synthétisé à partir d'organosilanes purs. Les rares exemples de la littérature sont discutés ci-après.

#### 3.1.2.2. Films à matrice 100% organosilane

Les précurseurs utilisés doivent pouvoir former un réseau tridimensionnel, ils possèdent donc au moins trois fonctions alcoxydes. Ils ont pour formule générale :  $\text{RSi}(\text{OR}')_3$  ou  $(\text{R}'\text{O})_3\text{-SiRSi}(\text{OR}')_3$ .

##### 3.1.2.2.a. Précurseurs trialcoxysilanes

La matrice qui entoure les micelles de tensioactif est élaborée par hydrolyse-condensation d'un organosilane  $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ , typiquement le méthyltriéthoxysilane (MTEOS), de formule  $\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ . Les trois silanols produits par l'hydrolyse rendent ce composé hydrophile. A l'inverse, la condensation rend ce précurseur hydrophobe, d'où des difficultés pour conserver

une organisation périodique au cours de la condensation du réseau (perturbation de l'équilibre hydrophile/hydrophobe du système).

Ainsi, Yang *et al.* observent que des films obtenus à partir d'un copolymère à blocs (polybutadiène-poly(oxyde d'éthylène)) et d'un sol de MTEOS ne sont jamais ordonnés [16] : d'après les auteurs, lors du séchage et du traitement thermique du film, l'interface MTEOS/copolymère est perturbée et les parties hydrophiles du copolymère sont expulsées de la matrice, ce qui s'accompagne d'une perte de structure. L'ajout d'un silane amphiphile comme le Glymo, qui induit des interactions favorables avec les blocs hydrophiles du copolymère, permet de contrôler l'interface entre l'agent structurant et la matrice. Les films ainsi obtenus sont structurés. Il faut cependant veiller à ce que les deux silanes condensent l'un avec l'autre afin d'obtenir un réseau homogène pour éviter les séparations de phase.

Brinker *et al.* ont réussi à obtenir des films à matrice 100% MTEOS, de structure cubique, également avec des copolymères à blocs [17], [18]. Ils affirment que le changement d'affinité de la matrice pendant la condensation induit l'expulsion des blocs hydrophiles, mais les micelles restent organisées et la matrice, qui est peu polymérisée, se réarrange autour du copolymère. Les auteurs indiquent que leurs films ne semblent pas avoir une épaisseur uniforme (une mesure d'ellipsométrie est impossible), donc ces films ne sont pas de qualité optique.

Il faut remarquer que dans les deux exemples précédemment évoqués, les films sont élaborés par évaporation lente ("casting") : une goutte de sol est versée sur un substrat qui reste immobile, ou dans une boîte de Pétri. L'évaporation est lente et la gélification intervient après le dépôt, au bout de quelques minutes ou dizaines de minutes. Cette méthode ne permet donc pas de figer des structures transitoires ; seules des phases thermodynamiquement stables sont obtenues. Cette méthode a probablement été utilisée plutôt qu'une évaporation rapide car elle doit laisser le temps au système de se réarranger pendant le changement d'affinité de la matrice (condensation). A notre connaissance, il n'existe pas d'exemples de structuration de films à matrice 100% organosilane obtenus par évaporation rapide.

#### 3.1.2.2.b. Précurseurs "pontés"

Ces précurseurs ont pour formule générale  $(R'O)_3SiRSi(OR')_3$ . Contrairement au cas des organosilanes "classiques", la fonction organique R n'est pas une fonction "pendante", mais fait partie intégrante des maillons du réseau polymérique. La réactivité de ces silanes varie beaucoup en fonction de la nature du groupement R. Il existe peu d'exemples de films mésostructurés élaborés à partir de ce type de précurseurs ; la majorité des travaux concerne les poudres.

Des couches minces mésostructurées ont été élaborées par polymérisation du silane autour d'une phase cristal liquide présente dès le départ dans le milieu réactionnel (la formation du

film prend quelques dizaines de minutes) [19]. Les fonctions organiques incorporées sont des groupements éthane, éthylène, 1,4-benzyle, 2,5-thiophène. Les films sont assez bien structurés mais le réseau est peu condensé. Là encore, le film est élaboré par évaporation lente, et la gélification prend plusieurs dizaines de minutes.

Lu *et al.* synthétisent quant à eux des films mésoporeux structurés en utilisant des mélanges de TEOS ( $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ) et de bis(triéthoxysilyl)éthane, de formule  $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$  [20]. Cette fois-ci, les films sont déposés par spin- ou dip-coating (évaporation rapide). La constante diélectrique de ces films diminue lorsque la proportion d'éthyle augmente. L'intérêt de ces films réside dans le fait que le module d'Young et la dureté croissent avec la proportion d'éthyle, contrairement à la tendance habituelle pour les organosilanes.

### 3.1.2.3. Co-condensation de précurseurs tétraalcoxysilanes et organosilanes

Il s'agit de la méthode la plus répandue pour la synthèse de films mésostructurés à matrice hybride. Les silanes utilisés sont un tétraalcoxysilane (TEOS  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$  ou TMOS  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ), et un organosilane, fréquemment un alkyltrialcoxysilane. Les deux silanes sont mélangés et subissent une hydrolyse-condensation conjointe. Pour obtenir une phase organisée, le tensioactif est ajouté en remplaçant le rapport molaire tensioactif/TEOS par tensioactif/silicium total.

De nombreuses études ont été effectuées sur ce type de synthèse. Les points communs suivants peuvent être mis en avant [21] :

- au fur et à mesure que la proportion d'organosilane augmente, on assiste à une perte progressive de la structure organisée. La proportion maximale de groupements R qui peut être ajoutée est de l'ordre de 20-25% (en moles, par rapport au nombre total de moles d'atomes de silicium) [22]-[28]. Cet effet a aussi été constaté lors de la synthèse de poudres [8],[9] ;
- pour les structures ordonnées, l'optimum de condensation du sol est déplacé vers les temps courts, par rapport au sol de silice [23], [28] ;
- les paramètres de maille des structures (avec tensioactif) sont plus faibles que pour les structures à matrice de silice [22], [28].

Ces observations seront discutées dans la suite de ce manuscrit (partie 3.3.1 consacrée à la fonctionnalisation directe).

Un autre effet concerne la taille et la nature chimique du groupement fonctionnel incorporé : selon les cas, celui-ci peut interagir préférentiellement avec la partie polaire du tensioactif ou avec le cœur hydrophobe des micelles. Il joue alors le rôle de cosurfactant et sa présence, en modifiant le paramètre d'agrégation  $g$ , peut induire des transitions de phase [24], [26], [27]. Ainsi, le chloropropyltriéthoxysilane  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$  interagit avec la tête polaire du

CTAB, ce qui augmente la courbure des micelles et induit le passage de la structure hexagonale 2D à la structure cubique lorsque la proportion d'organosilane croît [26]. Avec le cyanopropyltriéthoxysilane, moins polaire, seule la structure hexagonale 2D est observée.

Jung *et al.* ont mis en évidence que la chaîne de l'organosilane interagit avec le cœur hydrophobe des micelles [27]. Ils ont fait varier la taille de la chaîne fluorée de l'organosilane ainsi que le rapport molaire CTAC / TMOS afin d'obtenir différentes mésophases. Lorsque le rapport molaire CTAC / TMOS augmente, les structures obtenues correspondent à une courbure décroissante des micelles (passage d'une structure cubique à une structure hexagonale 2D), en accord avec le comportement habituel de tels systèmes. L'ajout d'un organosilane à longue chaîne (plus de 8 carbones) ne permet d'obtenir que la structure hexagonale 2D (micelles les moins courbées) quel que soit le rapport molaire CTAC / TMOS, ce qui indique la participation de la chaîne de l'organosilane au cœur hydrophobe des micelles. A l'inverse, l'addition d'un organosilane plus petit (chaîne à 3 carbones) permet d'obtenir différentes structures. Cependant, les limites des domaines d'existence des phases sont déplacées vers les faibles rapports molaires CTAC / TMOS (la structure hexagonale 2D est obtenue plus tôt), ce qui indique que la chaîne doit également interagir avec le tensioactif.

#### 3.1.2.4. Autres méthodes

Les méthodes présentées ici sont beaucoup plus rarement rencontrées dans la littérature.

##### 3.1.2.4.a. Infiltration par des vapeurs d'organosilane

A l'origine, cette méthode a été développée pour renforcer les murs des films de silice mésostructurée avec des vapeurs de TEOS. Elle consiste à faire réagir en phase vapeur un organosilane sur les silanols d'un film mésostructuré (avec tensioactif) [29].

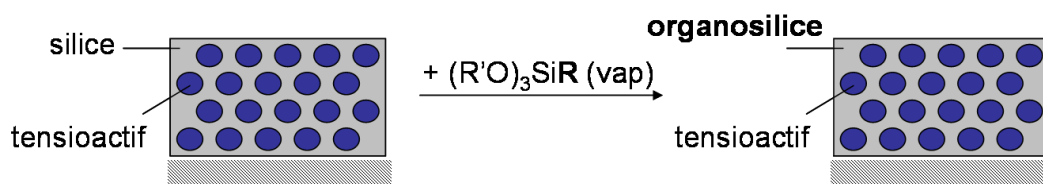


FIG. 3.3 – Fonctionnalisation de la matrice de silice après dépôt

Le film mésostructuré, à matrice de silice, est placé dans une étuve avec l'organosilane (180°C pendant 6h). D'après les auteurs, les vapeurs de silane diffusent au sein des parois, sans induire de dilatation significative du réseau. Après calcination, le retrait est quasiment nul. Ainsi, le volume poreux d'un tel film est supérieur à celui d'un film non traité. Les auteurs ont également montré que la microporosité est moins importante mais pas le volume mésoporeux,



qui est très élevé.

#### 3.1.2.4.b. Fonctionnalisation des amas de silice avant dépôt

Dans cette synthèse, les deux silanes ne sont pas hydrolysés et condensés simultanément. Un sol de silice est tout d'abord préparé, puis l'organosilane est ajouté. Le dépôt a lieu après addition du tensioactif.

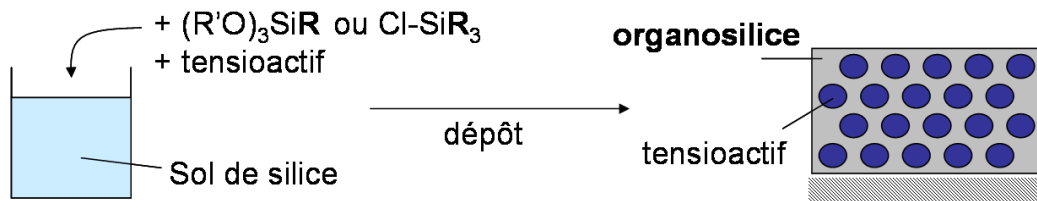


FIG. 3.4 – Fonctionnalisation des amas de silice avant dépôt

A notre connaissance, seuls trois articles font mention de ce procédé [3], [30], [31]. Nous discuterons de ce procédé dans la suite de ce manuscrit (*cf.* partie 3.3.2.6).

### 3.1.3 Comparaison du greffage post-synthétique et de la co-condensation

Le greffage post-synthétique permet de tirer profit de la grande variété de structures bien ordonnées qui peuvent être préparées avec une matrice de silice. En revanche, l'obtention de films bien structurés par co-condensation est plus difficile. Cependant, la synthèse par co-condensation offre la possibilité de contrôler la stœchiométrie des groupements fonctionnels incorporés. En outre, plusieurs travaux effectués sur des poudres mésoporeuses ont montré que les fonctions sont placées de façon plus homogène au sein de la structure car il n'y a pas de problème de diffusion de l'organosilane [32], [33]. La co-condensation conférerait ainsi aux poudres une meilleure stabilité hydrothermale.

On peut remarquer que les films obtenus par co-condensation présentent, après élimination du tensioactif, des silanols de surface qui peuvent être greffés ; le greffage post-synthétique et la co-condensation peuvent donc être combinés afin d'accroître les quantités greffées, et donc notamment l'hydrophobie des films.

Peu d'études déterminent de façon rigoureuse la localisation des groupements fonctionnels greffés, en particulier dans le cas des films. Quelques travaux mentionnent l'importance de la technique d'élimination du tensioactif choisie sur l'efficacité du greffage post-synthétique. A notre connaissance, il n'existe pas d'étude portant sur la comparaison des quantités greffées dans des films selon diverses techniques de greffage : greffage post-synthétique par rapport à co-condensation, par exemple.

## 3.2 Fonctionnalisation par greffage post-synthétique

Cette partie est consacrée au greffage de silanes hydrophobes au sein de la structure hexagonale 3D (rapport molaire CTAB/TEOS = 0,10) avec des murs de silice. Cette structure est en effet parmi celles synthétisées la plus intéressante car elle combine un bas indice de réfraction et une bonne résistance mécanique. Nous cherchons à éliminer le maximum de groupements silanols de la surface et à rendre ces films les plus hydrophobes possible en greffant une fonction organique simple (essentiellement un méthyle).

Les silanes greffés ont pour formule générale  $X-Si(CH_3)_2R$ , où X est une fonction condensable et R une fonction alkyle ou fluoroalkyle. Le choix d'un silane monofonctionnel permet de limiter l'auto-condensation à la formation éventuelle de dimères, plus aisément éliminables du milieu.

La principale difficulté que nous allons rencontrer provient du fait que, pour maximiser le taux de greffage, le silane doit diffuser dans la structure et atteindre le plus de silanols possible. Par ailleurs, la réactivité du silane doit être modérée par rapport à sa vitesse de diffusion : un silane très réactif risque en effet de bloquer l'accès à d'autres silanols situés plus "loin" dans la microporosité. Nous étudierons donc l'effet de la taille du groupement fonctionnel R et de la réactivité du silane sur le taux de greffage. L'influence de la méthode d'élimination du tensioactif ainsi que du choix de la méthode de greffage (en phase liquide ou vapeur) seront également examinées. La quantification du nombre de fonctions greffées (taux de greffage) et leur localisation seront déterminées par spectroscopie infrarouge et porosimétrie ellipsométrique.

### 3.2.1 Greffage post-synthétique en phase vapeur

#### 3.2.1.1. Protocole expérimental

Le film dont le tensioactif vient d'être éliminé est introduit sans attendre dans un schlenk au fond duquel on a placé 200  $\mu$ L de silane (sans contact avec le film). L'enceinte est placée sous vide primaire puis fermée afin de laisser s'établir la pression de vapeur du silane. La cellule est ensuite chauffée à 70°C pendant 15 minutes. A la fin de la réaction, l'enceinte est purgée du silane en excès et des produits de réaction par des cycles de pompage et de mise sous azote.

#### 3.2.1.2. Greffage du HMDS sur des films calcinés

Ce paragraphe concerne le greffage de groupements triméthylsilyle ( $Si(CH_3)_3$ ) dans des films mésoporeux calcinés à 450°C. Le silane greffé est le HMDS : 1,1,1,3,3,3-hexaméthyl-di-silazane, de formule  $HNSi((CH_3)_3)_2$ .

L'évolution de l'état de surface du film est représentée sur la figure 3.5. Le spectre infrarouge montre initialement des silanols isolés (bande à 3743  $cm^{-1}$ ), qui disparaissent au profit des

bandes caractéristiques des groupements  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  : vibrations de valence antisymétrique des C-H à  $2965\text{ cm}^{-1}$ , vibration de déformation des  $\text{CH}_3$  (balancement ou rocking) à  $848\text{ cm}^{-1}$ , vibration de Si-C à  $1258\text{ cm}^{-1}$  (peu intense). Un diagramme de diffraction des rayons X et une mesure ellipsométrique indiquent que la libération d'ammoniac au cours de la réaction n'a pas dégradé la structure.

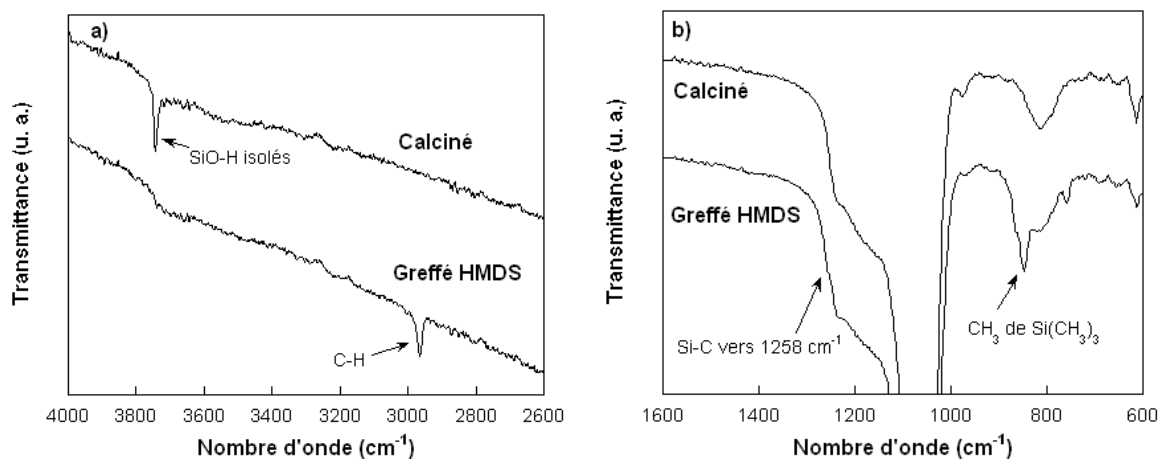


FIG. 3.5 – Spectres infrarouge en transmission d'un film calciné puis greffé par le HMDS en phase vapeur : **a)** entre  $2600$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ , **b)** entre  $600$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

**Le HMDS a donc diffusé au sein de la structure et atteint l'ensemble des silanols isolés.** Ceci peut être relié au fait que la structure hexagonale 3D est une structure extrêmement ouverte :

- comme nous l'avons montré au chapitre précédent, cette structure est entièrement connectée et ouverte sur l'environnement extérieur. Les mésopores sont reliés à l'environnement extérieur par l'intermédiaire des parois, qui sont microporeuses ;
- les molécules de CTAB, qui possèdent une longue chaîne carbonée (16 carbones) et une tête ammonium, parviennent à diffuser hors de cette structure par un simple lavage dans un solvant.

Les groupements triméthylsilyle  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  n'ont donc aucune difficulté à diffuser dans les murs.

L'introduction des groupements méthyle a pour conséquence une augmentation de l'indice de 1,223 à 1,288. Aucune variation d'épaisseur significative n'a été détectée. La variation d'épaisseur par rapport à un film brut (non calciné) est donc d'environ 20%.

La localisation des groupements méthyle a été déterminée par porosimétrie ellipsométrique. En effet, la quantification des volumes micro- et mésoporeux, par comparaison au cas du film non greffé, permet de savoir si les méthyle se sont placés en surface des mésopores et/ou dans les murs. L'isotherme d'adsorption-désorption d'éthanol obtenue est présentée sur la figure 3.6.a.

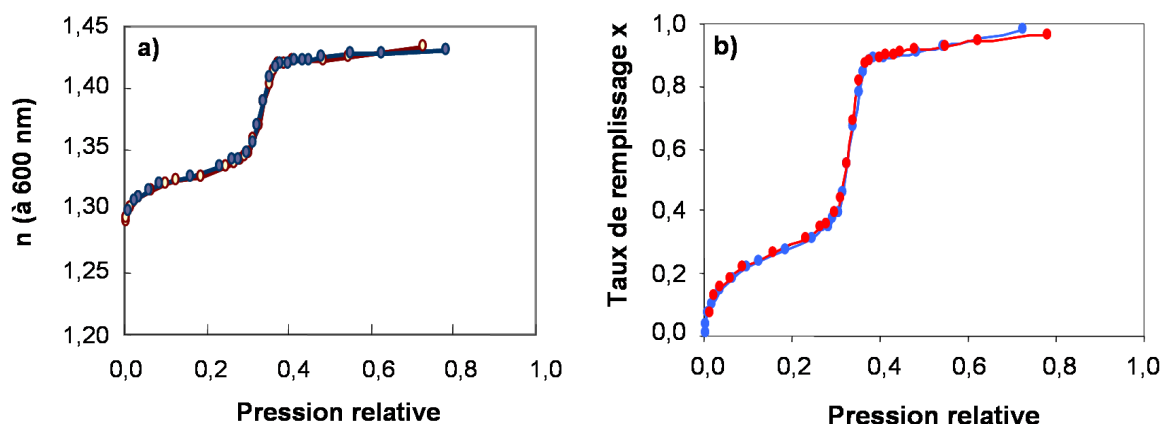


FIG. 3.6 – **a)** Isotherme d'adsorption-désorption d'éthanol ( $T = 27^\circ\text{C}$ ) dans un film mésoporeux de structure hexagonale 3D, calciné à  $450^\circ\text{C}$  et greffé par le HMDS en phase vapeur. L'adsorption et la désorption sont confondues. **b)** Conversion de l'isotherme en graphe indiquant le taux de remplissage en fonction de la pression relative. La variation d'épaisseur du film au cours de l'adsorption-désorption n'est que de 1 à 2%.

La conversion de l'isotherme en taux de remplissage est effectuée en prenant comme indice du squelette  $n_{sk} = 1,488$ , valeur obtenue pour le squelette du film de silice calciné. Nous pouvons raisonnablement supposer que le greffage sur les silanols ne modifie pas la morphologie du squelette de silice. On constate alors que :

- la quasi totalité de la porosité reste accessible aux molécules d'éthanol ;
- la part des micropores diminue considérablement par rapport au film non greffé.

Les données sont reportées dans le tableau 3.1. **Suite au greffage, la porosité totale diminue d'environ 25%, principalement à cause de la disparition des micropores, dont il ne reste qu'un quart de la quantité initiale. Le greffage post-synthétique revient donc à densifier les parois. Ceci n'empêche cependant pas l'adsorption d'éthanol dans la quasi totalité du volume poreux.**

	Film calciné	Film calciné et greffé HMDS
Porosité totale	53%	41%
Microporosité	19%	6%
Mésoporosité	34%	35%
Contribution des micropores au volume poreux	0,35	0,15
Contribution des mésopores au volume poreux	0,65	0,85
Taux de remplissage par l'éthanol	100%	96%
Porosité des murs séparant les mésopores	29%	9%

TAB. 3.1 – Caractéristiques de la porosité des films mésoporeux de silice, de structure hexagonale 3D, calcinés à  $450^\circ\text{C}$ , greffés ou non par le HMDS.

Le greffage du HMDS se traduit donc par le comblement d'une grande partie des micropores et est à l'origine d'une augmentation importante de l'indice initial. La valeur de 1,288 reste néanmoins tout à fait exploitable.

#### 3.2.1.3. Influence de la nature du silane

La figure 3.7 montre le spectre infrarouge d'un film calciné et greffé par le 3,3,3-trifluoropropyldiméthylchlorosilane, de formule  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ . Le film comporte des silanols liés par liaisons hydrogène, comme l'indique la bande vers  $3700\text{ cm}^{-1}$ . La faible largeur de cette bande ainsi que sa position à un nombre d'onde assez élevé suggèrent que les silanols sont liés avec peu de voisins. Il est probable que les silanols soient en interaction avec les protons et les ions chlorures générés par la condensation du chlorosilane. Ce phénomène empêche toute réaction ultérieure des silanols, car ceux-ci ont perdu leur nucléophilie. De plus, la présence des ions chlorures peut expliquer la valeur élevée de l'indice de réfraction ( $\approx 1,40$ ).

Il faut donc utiliser une méthode qui permette d'éviter l'interaction des silanols avec les produits de réaction.

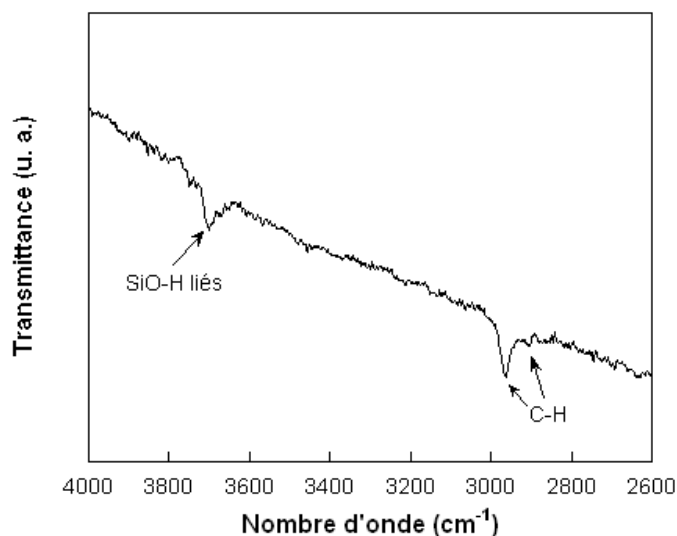


FIG. 3.7 – Spectre infrarouge en transmission d'un film calciné et greffé par le 3,3,3-trifluoropropyldiméthylchlorosilane.

#### 3.2.1.4. Influence de la méthode d'élimination du tensioactif

Le choix de la méthode d'élimination du tensioactif conditionne l'état de surface du film avant greffage, c'est-à-dire notamment le nombre et la nature des silanols. Nous avons fait réagir le HMDS sur un film dont le CTAB a été solubilisé par lavage dans l'acétone.

La figure 3.8 montre que **la totalité des silanols isolés, mais seulement une partie des**

**silanols liés, ont disparu**, ce qui confirme que les silanols isolés sont plus réactifs. Les bandes caractéristiques du groupement triméthylsilyle sont aisément détectables, notamment la bande à  $1258\text{ cm}^{-1}$  qui est beaucoup plus intense que dans le cas du greffage sur un film calciné (pour des épaisseurs de films proches).

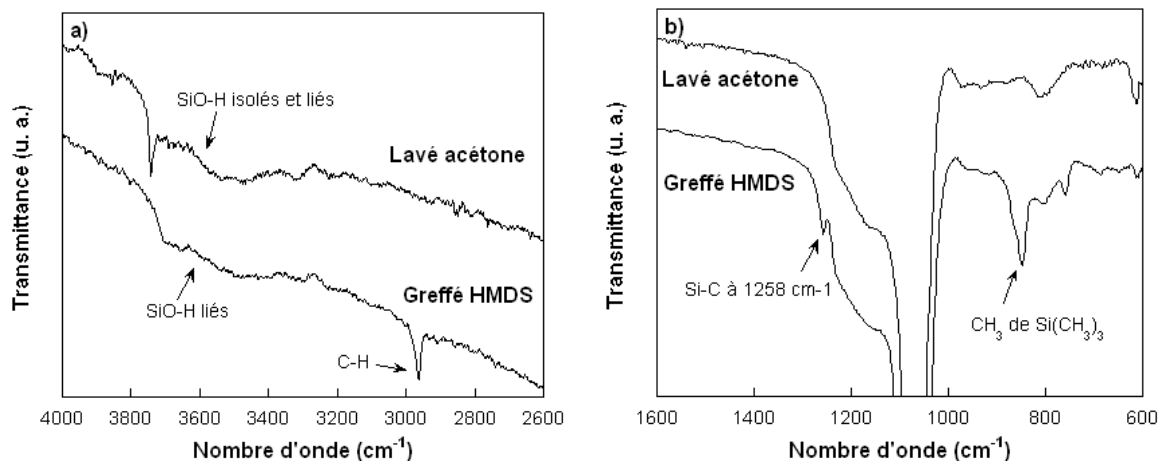


FIG. 3.8 – Spectres infrarouge en transmission d’un film lavé dans l’acétone puis greffé par le HMDS en phase vapeur : **a)** entre 2600 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , **b)** entre 600 et 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

L’introduction des groupements triméthylsilyle s’accompagne d’une augmentation de l’indice qui passe de 1,273 à 1,322. Le faible état de condensation du réseau après le lavage donne suffisamment d’élasticité au film pour qu’il puisse se dilater légèrement (de 6%) en accueillant le HMDS. Finalement, le retrait par rapport à un film brut est de 6%.

L’intégration de la bande d’élongation des méthyle vers  $2965\text{ cm}^{-1}$ , rapportée à l’épaisseur du film, permet de déterminer les quantités greffées. **Après lavage et greffage, le film comporte environ 1,7 fois plus de groupements méthyle que si le film est greffé après calcination.** L’état de condensation avancé du réseau et le fort retrait subi pendant la calcination limitent le nombre de molécules diffusant dans la structure et la quantité finale de silane greffé. Ceci met clairement en évidence l’influence bénéfique d’un état de surface riche en silanols.

### 3.2.2 Greffage post-synthétique en phase liquide

#### 3.2.2.1. Protocole expérimental

Le film, avec tensioactif ou non, est placé dans un ballon contenant 125 mL de solvant et le silane à greffer, muni d’un réfrigérant. L’ensemble est placé à reflux. Les films avec tensioactif ont préalablement subi un traitement thermique à  $110^{\circ}\text{C}$  pendant 12h. La réaction de greffage est catalysée par la triéthylamine. Le solvant choisi doit solubiliser le silane (et le tensioactif,

le cas échéant) et bien mouiller la surface du mésoporeux. Le nombre de silanols à greffer dans un film de 300 nm d'épaisseur et de 2,5 cm de côté est estimé à  $10^{18}$ , soit  $10^{-6}$  mole\*. La concentration du silane varie entre 9 et 60 mmol/L, celui-ci est donc toujours en large excès par rapport au nombre de silanols à greffer.

La réaction est suivie par spectroscopie infrarouge : le film est ôté du milieu réactionnel, rincé dans 50 mL d'acétone absolue ou de dichlorométhane afin d'éliminer les éventuels dimères, silane en excès, et traces de CTAB, puis le spectre infrarouge est enregistré. Une mesure ellipsométrique fournit l'indice et l'épaisseur du film. La quantité de fonctions greffées est déterminée par intégration de l'aire d'une bande caractéristique du groupement greffé, normalisée par l'épaisseur du film.

### 3.2.2.2. Greffage du triméthylméthoxysilane en phase liquide

Le triméthylméthoxysilane, de formule  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ , est l'équivalent alcoxyde du HMDS.

#### 3.2.2.2.a. Influence du moment de l'addition du silane

Afin d'étudier ce paramètre, deux films avec tensioactif ont été greffés de la façon suivante :

- greffage après l'élimination du CTAB : après lavage dans 125 mL d'acétone au reflux pendant 2h, le mélange est refroidi à 40°C, puis on ajoute 1 mL de silane, et la solution est portée à reflux pendant 1 nuit ;
- greffage du silane et élimination du CTAB simultanés : le film est plongé dans une solution de 125 mL d'acétone contenant 1 mL de silane, l'ensemble est porté au reflux pendant 1 nuit.

Un spectre infrarouge typique est reporté sur la figure 3.9. La présence des bandes à 2963, 2907, 1258, 849, et 759  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que la faible quantité de silanols présents indiquent que le greffage a bien eu lieu. Par ailleurs, il n'y a pas eu d'estérification des silanols par le méthanol produit lors de la condensation, comme en témoigne l'absence des bandes caractéristiques des groupements  $\text{SiOCH}_3$  (le spectre du tétraméthoxysilane  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  comporte des bandes intenses à 1096, 1200, 1480 et 2850  $\text{cm}^{-1}$ , absentes du spectre présenté ici).

L'intégration de l'aire à 2963  $\text{cm}^{-1}$  rapportée à l'épaisseur du film indique que **les quantités greffées par les deux méthodes sont équivalentes**. De plus, les indices et les variations d'épaisseur mesurés sont les mêmes, aussi bien au bout d'une nuit qu'au cours de la suite de la réaction. Ainsi, **la présence du silane ne semble pas empêcher le départ du tensioactif**, ce qui suggère que la condensation du silane est lente par rapport à la vitesse de solubilisation du CTAB<sup>†</sup>.

\*Ce calcul repose sur les estimations suivantes : densité du film 1  $\text{g/cm}^3$ , surface spécifique de 1000  $\text{m}^2/\text{g}$  et présence de 4 OH/ $\text{nm}^2$ .

<sup>†</sup>Il faut remarquer que le temps d'élimination du CTAB (2h) n'a pas été optimisé.

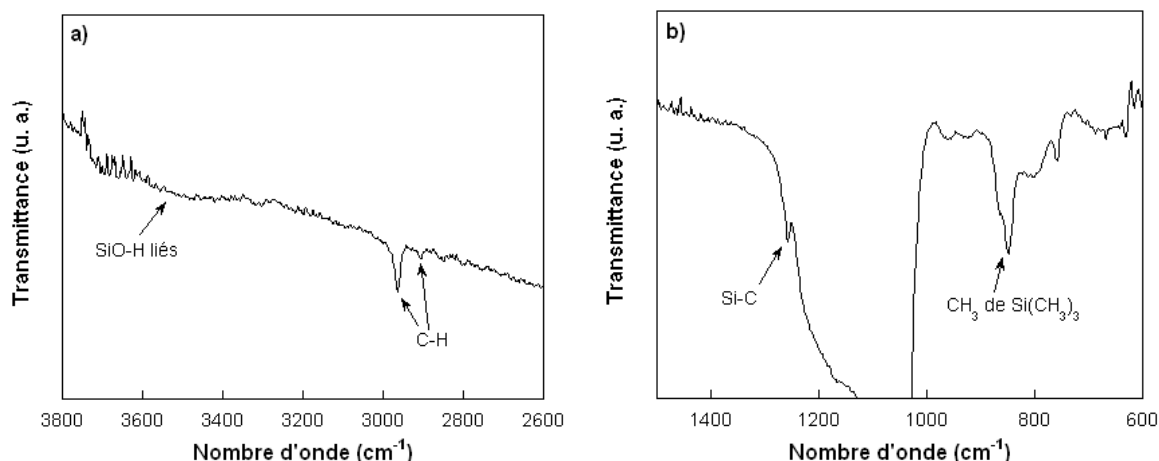


FIG. 3.9 – Spectres infrarouge en transmission d'un film plongé dans l'acétone et greffé par le triméthylméthoxysilane : **a)** entre 2600 et 3800  $\text{cm}^{-1}$ , **b)** entre 600 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.2.2.b. Greffage dans la méthyléthylcétone

Afin d'accélérer la réaction, l'acétone est remplacée par la méthyléthylcétone (MEK), dont le point d'ébullition est plus élevé : 80°C au lieu de 56°C pour l'acétone. La figure 3.10 montre l'évolution de la réaction, suivie par intégration de la bande à 2963  $\text{cm}^{-1}$ .

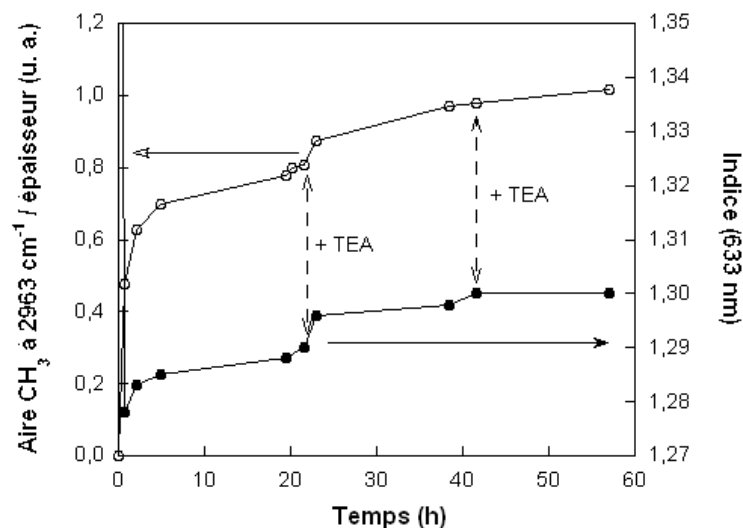


FIG. 3.10 – Evolution de la quantité de silane greffé et de l'indice du film au cours du greffage du triméthylméthoxysilane dans la méthyléthylcétone.

La réaction est catalysée par l'addition de triéthylamine (TEA, 50  $\mu\text{L}$ ) à  $t = 21$  et 41h. Lorsque la réaction est terminée, l'indice atteint 1,300. Le retrait est alors de 9% par rapport au film brut (avant traitement thermique).



### 3.2.2.3. Influence de la réactivité du silane

Le solvant choisi pour le greffage des chlorosilanes est le dichlorométhane : il ne contient pas de traces d'eau, et son point d'ébullition convient (40°C). Le silane greffé est le 3,3,3-trifluoropropyldiméthylchlorosilane  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  utilisé précédemment en phase vapeur. La concentration du silane vaut 9,37 mmol/L (soit 200  $\mu\text{L}$  dans 125 mL de dichlorométhane).

Le suivi de la réaction est effectué en intégrant l'aire de la bande  $\text{CF}_3$  à  $1318\text{ cm}^{-1}$ . La présence des atomes de fluor complexifie le spectre (figure 3.11.a). La bande choisie est située dans une zone où la ligne de base n'est pas perturbée par la présence d'autres bandes.

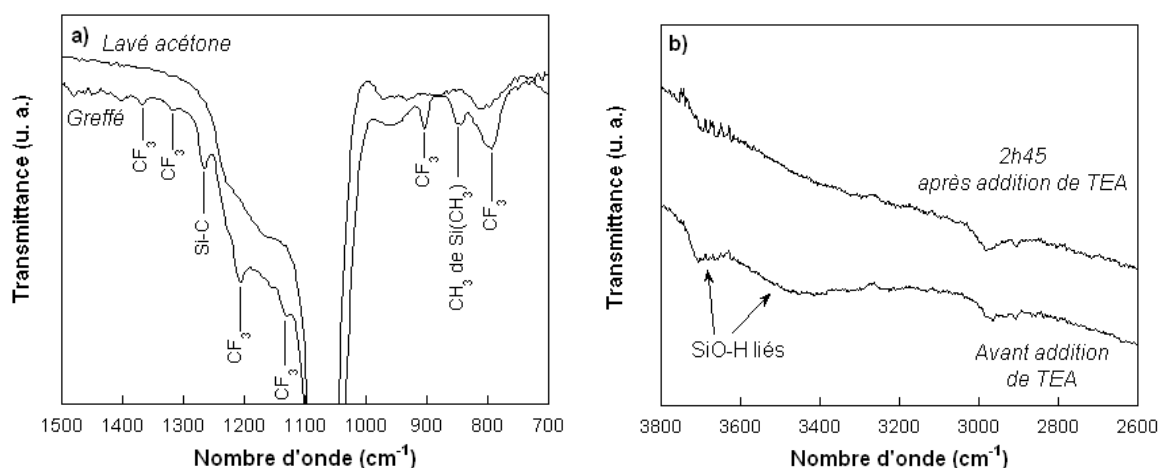


FIG. 3.11 – a) Spectres infrarouge en transmission d'un film lavé dans l'acétone et d'un film qui a subi l'extraction-greffage par le 3,3,3-trifluoropropyldiméthylchlorosilane en phase liquide. b) Effet de l'addition de triéthylamine dans le milieu.

Comme dans le cas du greffage en phase vapeur, la réaction du chlorosilane sur les silanols induit la protonation des silanols. L'introduction de triéthylamine au bout de 18h fait disparaître les silanols liés (spectre de la figure 3.11.b) et augmente la quantité de silane greffé (cf. figure 3.12).

Lorsque la réaction est terminée, l'indice du film vaut 1,338. Le retrait par rapport au film brut est de 9%. Bien que le silane choisi soit plus réactif que le triméthylméthoxysilane, la durée de la réaction est similaire, probablement car la réaction a lieu à une température plus faible (40°C au lieu de 80°C).

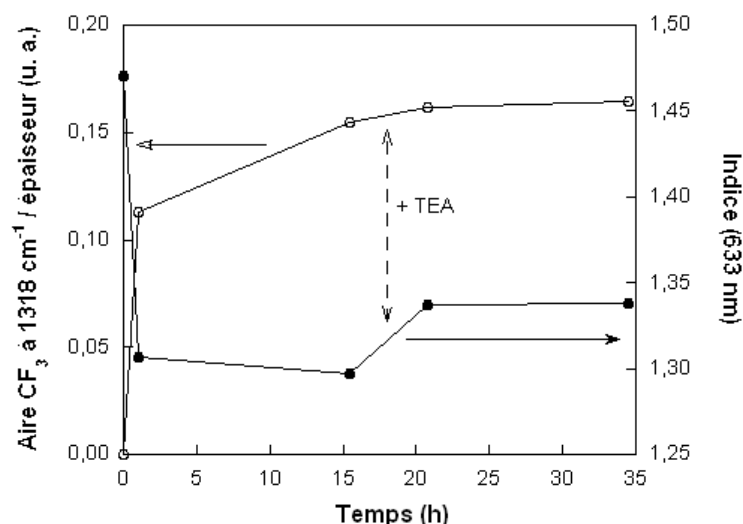


FIG. 3.12 – Evolution de la quantité de fluorosilane greffé et de l'indice du film au cours du greffage du 3,3,3-trifluoropropyldiméthylchlorosilane dans le dichlorométhane.

#### 3.2.2.4. Influence de la taille du silane

Nous avons ensuite choisi de greffer un chlorosilane à longue chaîne alkyle, le n-octyldiméthylchlorosilane, de formule  $C_8H_{17}Si(CH_3)_2Cl$ . Sa concentration dans le dichlorométhane est de 0,058 mol/L (1,66 mL de silane dans 125 mL de solvant). Le spectre infrarouge représenté sur la figure 3.13 montre l'existence, après 33h, d'un massif caractéristique des liaisons C-H entre 2800 et 3000  $cm^{-1}$ . Cependant, malgré l'addition de triéthylamine, le film contient encore des silanols isolés (bande à 3743  $cm^{-1}$ ) et liés, ce qui signifie que **le silane n'a pas pu accéder à la totalité des silanols**.

Nous avons alors tenté de faire réagir sur ce même film (déjà partiellement greffé) des silanes à chaîne plus courte, successivement le 3,3,3-trifluoropropyldiméthylchlorosilane et le triméthylméthoxysilane, dans les conditions présentées ci-dessus (en catalysant par la TEA). Malheureusement l'état de surface du film semble inchangé et l'on ne détecte pas les bandes caractéristiques des chaînes fluorées (qui sont les plus aisément repérables). L'aire du massif C-H entre 2800 et 3000  $cm^{-1}$  n'augmente pas.

Le greffage du fluorosilane et du triméthylméthoxysilane ne semble donc pas avoir eu lieu. Il est probable que la présence de la chaîne octyle empêche l'accès de ces silanes aux silanols restants. Le taux de greffage est donc inférieur à 100%.

Lors de ces étapes, l'indice atteint 1,377. Le retrait par rapport au film brut est de 9%.

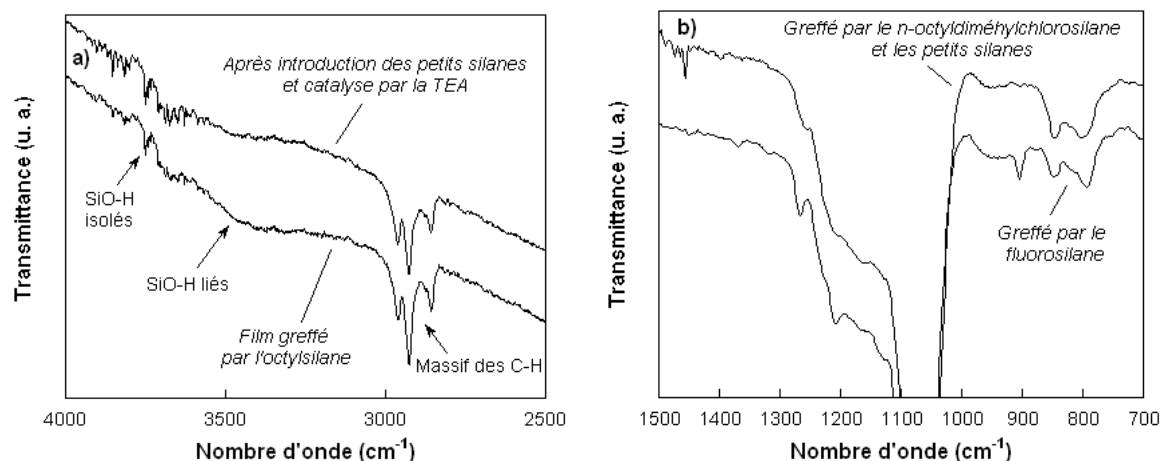


FIG. 3.13 – **a)** Spectres infrarouge en transmission d'un film greffé par le n-octyldiméthylchlorosilane, montrant la présence de silanols isolés même après catalyse par la triéthylamine et l'introduction de silanes à chaîne courte. **b)** Comparaison des spectres entre un film greffé par le 3,3,3-trifluoropropyldiméthylchlorosilane et le film greffé par le n-octyldiméthylchlorosilane.

### 3.2.3 Comparaison des deux méthodes

L'étude effectuée sur le greffage des films en phase vapeur a mis en évidence l'effet crucial de l'état de surface sur la quantité de fonctions greffées. Par rapport à la calcination, les techniques douces d'élimination du tensioactif comme sa solubilisation dans l'acétone conduisent à des surfaces plus hydroxylées, moins condensées, et plus accessibles (la structure a été moins densifiée) sur lesquelles on greffe environ 1,7 fois plus de HMDS.

**Nous avons donc intérêt à choisir la solubilisation dans un solvant comme l'acétone pour greffer un maximum de fonctions hydrophobes.** Le greffage peut avoir lieu en phase vapeur ou en phase liquide. Dans ce dernier cas, le silane peut être incorporé directement au solvant qui solubilise le CTAB. Pour les deux méthodes, les variations d'épaisseur observées sont similaires. **L'analyse des spectres infrarouge indique une meilleure efficacité dans le cas où le greffage et la solubilisation sont simultanés** (par rapport au greffage en phase vapeur après solubilisation du tensioactif) : 20% de méthyle supplémentaires sont greffés. Cette technique, en évitant toute remise à l'air de l'échantillon, et en ayant lieu dans un solvant anhydre, permet probablement d'éviter l'hydratation de silanols, qui diminue leur réactivité. De plus, la nucléophilie des silanols a été activée par la triéthylamine, ce qui permet également d'augmenter le taux de greffage.

L'inconvénient de cette technique, par rapport au greffage en phase vapeur, est un temps de réaction beaucoup plus long (en heures plutôt qu'en minutes). La faible concentration en silane dans la solution explique sans doute ce résultat. Certains travaux mentionnent l'utilisation de

silane pur, soit en bain [11], soit en le déposant sur le film par spin-coating [12].

Pour les autres silanes greffés, on ne peut pas comparer les taux de greffage : la seule bande commune à ces silanes, vers  $1260\text{ cm}^{-1}$  (Si-C), est située au pied du massif Si-O-Si, et les résultats d'intégration sont très imprécis.

Cependant, pour le silane à chaîne carbonée à 8 carbones (octyldiméthylchlorosilane), **nous avons mis en évidence un problème de diffusion dû à une gêne stérique** : la présence de silanols résiduels en quantité importante signale un problème d'accessibilité. On peut probablement améliorer le taux de greffage en mélangeant des silanes à chaîne plus ou moins courte, dès le départ de la réaction.

La suite de cette étude traite de la fonctionnalisation directe.

### 3.3 Fonctionnalisation directe

Dans cette partie, nous synthétisons des films à matrice hybride en incorporant des fonctions méthyle, le groupement organique hydrophobe le plus simple qui soit. Nous synthétisons un sol hybride, auquel on ajoute l'agent structurant, avant de procéder au dépôt. L'agent structurant choisi est le CTAB.

**Notre objectif est de préparer des films les mieux structurés et les plus hydrophobes possible.** Ainsi outre la synthèse de films à matrice hydrophobe, cela nous intéresse de comprendre comment évolue le diagramme de phases du système CTAB-TEOS (établi pour les films à matrice de silice) lorsque la matrice devient hybride. Différentes synthèses sont présentées.

#### 3.3.1 Synthèse par co-condensation

Le sol hybride est préparé par co-condensation : nous faisons polymériser ensemble le tétraéthoxysilane (TEOS, de formule  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ) et le méthyltriéthoxysilane ou MTEOS ( $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ). Dans cette synthèse, le MTEOS intervient en substitution du TEOS : la composition molaire générale des sols est  $(1-x)$  TEOS :  $x$  MTEOS :  $5 \text{ H}_2\text{O}/\text{HCl}$  ( $\text{pH} = 1,25$ ) :  $3,8 \text{ EtOH}$ . Nous dirons que le système contient  $100x\%$  de MTEOS (par rapport au nombre total d'atomes de silicium).

Le diagramme de phases sera établi en faisant varier la proportion de CTAB et le temps de condensation du sol, comme dans le cas CTAB-TEOS, mais ceci sera effectué pour différents pourcentages de MTEOS. La littérature a notamment montré que l'organisation des films est perdue dès que le sol contient plus de 20-25% d'organosilane. Nous considérerons les films comme désorganisés dès que la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg de la structure est supérieure à  $0,1^\circ 2\theta$  (dans ce cas, la longueur de cohérence des domaines cristallins vaut environ 100 nm, soit environ une quinzaine de mailles cristallines).

##### 3.3.1.1. Système MTEOS/TEOS avec 10% de MTEOS

Le système CTAB-TEOS est tout d'abord modifié de façon mineure par la substitution de 10% de TEOS par le MTEOS. D'après la littérature, cette quantité est en deçà de la limite à partir de laquelle les films perdent leur structure périodique. Le sol est préparé de la même façon que le sol de silice, à  $60^\circ\text{C}$ , avec  $x = 0,1$ . L'hydrolyse complète des deux précurseurs requiert 3,9 moles d'eau, le sol est donc surstœchiométrique en eau. Les deux silanes sont tous deux immédiatement hydrolysés, l'hydrolyse du MTEOS étant plus rapide que celle du TEOS. Le mûrissement du sol modifie donc uniquement leur état de condensation. Après refroidissement du sol à température ambiante, une solution de CTAB dans l'éthanol est additionnée, puis l'on procède au dépôt des films par spin-coating.

On suppose que le MTEOS va participer à l'élaboration des murs. Ainsi, si le système se comporte comme le cas CTAB-TEOS, le rapport molaire à considérer pour la formation des différentes mésophases est CTAB/Si où Si désigne le nombre total d'atomes de silicium.

**Nous avons donc cherché à élaborer les trois structures du diagramme de phases du système CTAB-TEOS (phases élaborées dans des conditions dynamiques) en faisant varier le rapport molaire CTAB/Si et le temps de condensation du sol.** Les trois structures attendues sont successivement les structures : hexagonale 3D, cubique et hexagonale 2D.

### 3.3.1.1.a. Variation du rapport molaire CTAB/Si à temps de condensation fixé

Le temps de condensation est fixé à 1h à 60°C. Les rapports molaires CTAB/Si valent 0,10 et 0,20, le sol étant dilué dans deux volumes d'éthanol. Dans le système CTAB-TEOS, ces compositions permettent d'obtenir les phases respectivement hexagonale 3D et hexagonale 2D. Les dépôts sont effectués à l'ambiante (HR = 46%). La figure 3.14 montre les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus.

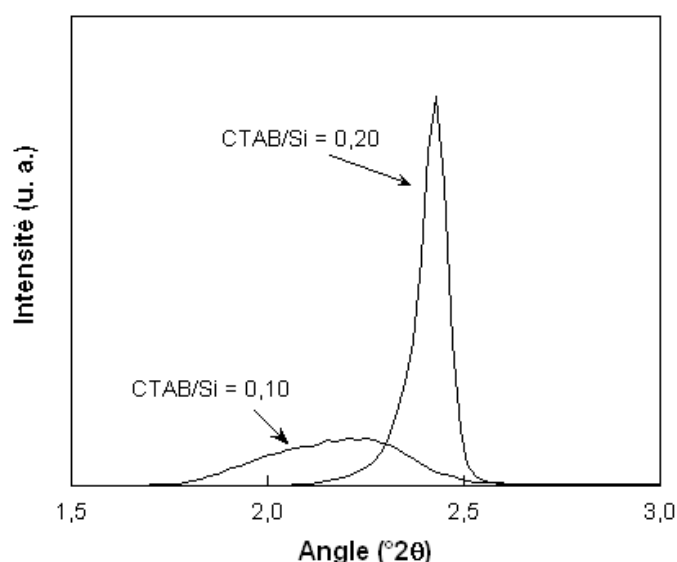


FIG. 3.14 – Diagrammes de diffraction obtenus pour des films contenant 10% de MTEOS. Le sol est mûri pendant 1h à 60°C.

Nous obtenons deux structures de qualité très différente :

- un pic de Bragg bien défini, situé à  $2\theta = 2,43^\circ$ , associé à la structure hexagonale 2D. Sa largeur à mi-hauteur est de  $0,083^\circ$  (domaines de cohérence  $> 100$  nm) ;
- pour CTAB/Si = 0,10, le pic obtenu a une largeur à mi-hauteur très élevée, de  $0,43^\circ$ , ce qui correspond à des domaines de cohérence de 20 nm.

Les conditions de formation de la phase hexagonale 3D présentant un ordre à longue distance ne sont pas réunies. Comme nous l'avons expliqué dans la partie 2.1 dans le cas des films

à matrice de silice, cette structure provient d'une phase micellaire transitoire, qui se forme pendant le dépôt et qui est stabilisée par la percolation des amas. Le fait de ne pas avoir réussi à la stabiliser indique que la gélification des amas ne s'est pas produite au bon moment. Pour un sol de silice, nous avons vu que ceci peut avoir deux origines :

- le mûrissement du sol n'est pas adapté : les amas formés sont de taille inadaptée, trop petits (trop loin de la percolation) ou trop gros ;
- les conditions de dépôt ne conviennent pas : c'est un problème de vitesse de gélification.

Faire varier le taux d'humidité pendant le dépôt entre 46 et 67 % ne permet pas d'obtenir une structure de meilleure qualité. Nous devons donc modifier l'état de condensation du sol.

#### 3.3.1.1.b. Variation du temps de condensation pour $CTAB/Si = 0,10$

Le rapport molaire est fixé à 0,10. Le sol est mûri à 60°C, des prélèvements du milieu réactionnel sont effectués régulièrement. Le sol est dilué dans 2 volumes d'éthanol contenant le CTAB. Les dépôts sont effectués sous  $HR = 48\%$ . L'évolution du pic de diffraction de la structure en fonction du temps de condensation du sol est représentée sur la figure 3.15.

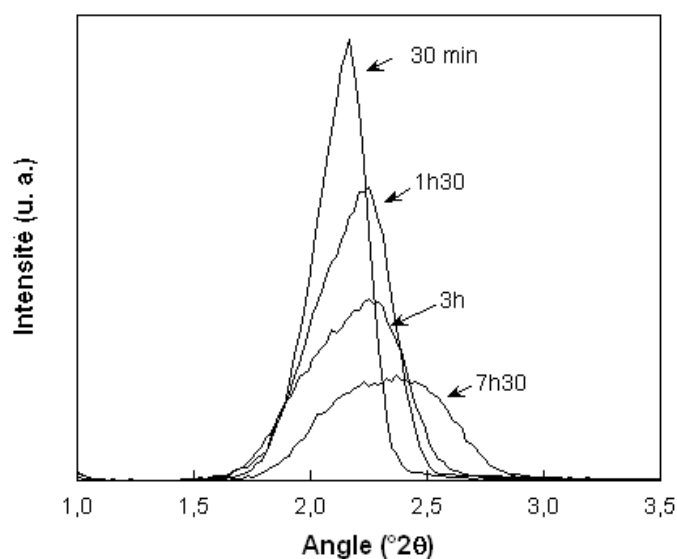


FIG. 3.15 – Diagrammes de diffraction de la structure hexagonale 3D ( $CTAB/Si = 0,10$ ) obtenus pour différents temps de mûrissement à 60°C du sol préparé avec 10% de MTEOS.

La figure 3.15 montre que l'ordre à longue distance n'est jamais atteint. De plus, comme cela a déjà été observé dans la littérature [23], [28], l'"optimum" de condensation est déplacé vers les faibles durées de mûrissement. Le sol condensé pendant 30 min permet d'obtenir des domaines de cohérence de 30 nm, contre 20 nm au bout d'une heure. A nouveau, les conditions d'hygrométrie ambiante pendant le dépôt ont été variées entre 48 et 63%, mais sans apporter d'amélioration significative.

**Même avec une proportion de MTEOS aussi faible que 10%, nous n'obtenons donc jamais de structure hexagonale 3D présentant un ordre à longue distance.** Certains travaux mentionnent l'obtention de la structure hexagonale 3D avec 25% de MTMOS et le CTAB comme agent structurant, cependant l'allure des diagrammes de diffraction présentés indique une organisation de très faible qualité qui nous aurait probablement conduits à considérer ces films comme non organisés [22], [23].

Les conditions de gélification de la phase hexagonale 3D ne sont pas réunies, cependant la variation du temps de condensation du sol et les conditions de dépôt ne semblent pas améliorer la qualité de la structure. Les causes exactes de ce phénomène sont liées à la nature du sol et seront discutées plus en détail dans le paragraphe 3.3.1.3. Nous avons tout d'abord cherché à savoir comment évolue le système lorsque la proportion de MTEOS augmente : observe-t-on encore la structure hexagonale 2D avec une périodicité à longue distance ?

### **3.3.1.2. Système MTEOS/TEOS avec 50% de MTEOS**

#### *3.3.1.2.a. Diagramme des phases obtenues pour le système CTAB-MTEOS-TEOS*

La proportion de MTEOS est fixée à 50%. Le sol est dilué au tiers ; les dépôts sont effectués sous HR = 55%. Nous avons exploré le diagramme en faisant varier le rapport molaire CTAB/Si et le temps de condensation à 60°C (cf. figure 3.16). Les films obtenus avec des rapports molaires CTAB/Si supérieurs à 0,20 ne sont pas transparents optiquement.

Les structures hexagonale 3D et cubique ne sont jamais formées. L'effet de l'hygrométrie ambiante a été testé sur les dépôts effectués avec CTAB/Si = 0,10, pour un sol vieilli à 60°C pendant 1h, 1h30 et 3h, sans apporter d'amélioration.

**Seule la structure hexagonale 2D est obtenue.** Les rapports molaires délimitant son domaine d'existence sont très proches de ceux obtenus dans le cas du système CTAB-TEOS. Comme dans le cas des films à matrice de silice, cette structure se forme indépendamment de l'état de condensation du sol, même si celui-ci est certainement très différent entre 20 min et 4h à 60°C.

**Il faut remarquer que cette structure, qui présente une organisation à longue distance, a été obtenue avec une forte proportion de MTEOS, bien au-delà de la limite de 25% mentionnée dans la littérature.** Dans le paragraphe suivant, nous décrivons l'évolution de cette structure en fonction de la proportion de MTEOS. L'évolution de la "structure" hexagonale 3D est également présentée pour comparaison.



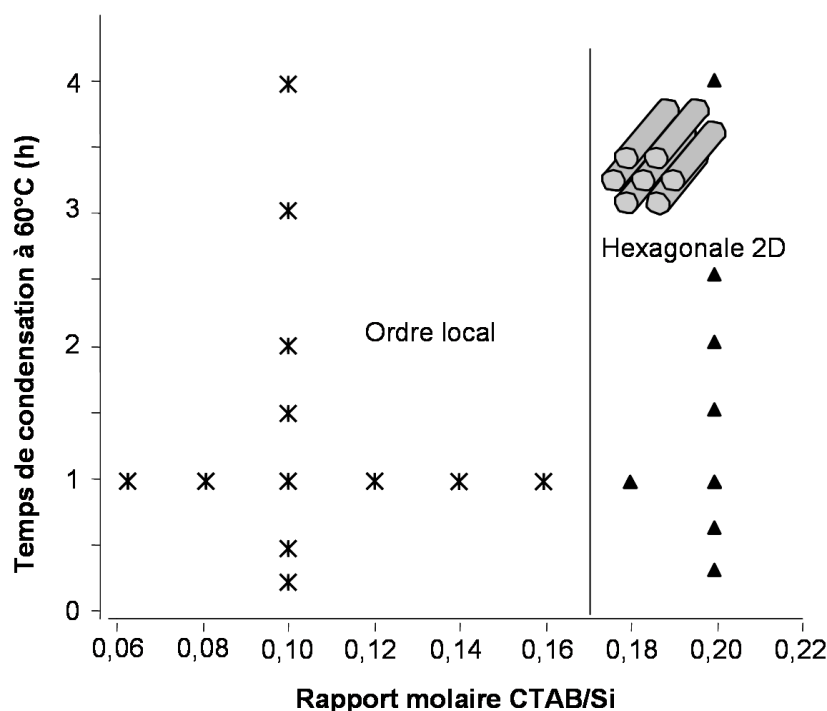


FIG. 3.16 – Diagrammes des phases obtenues pour le système CTAB-MTEOS-TEOS avec 50% de MTEOS, par co-condensation. Le temps de condensation a également été varié, à 40°C, pour un rapport molaire fixé à 0,14, entre 15 minutes et 2h30, sans jamais obtenir de structure périodique à longue distance.

#### 3.3.1.2.b. Evolution des structures en fonction du taux de MTEOS

Le sol contenant diverses proportions de MTEOS (entre 10 et 50%) est mûri 1h à 60°C. Les dépôts sont effectués avec CTAB/Si = 0,10 et 0,20. La qualité des structures est représentée en fonction de la proportion de MTEOS sur la figure 3.17.

Lorsque la proportion de MTEOS augmente, la qualité de la structure hexagonale 3D se dégrade, tandis que la structure hexagonale 2D reste très bien organisée. Comme cela a déjà été mis en évidence dans la littérature, le paramètre de maille ( $b = d_{(02)}$ ) diminue lorsque la proportion de MTEOS augmente [22], [28]. La plus faible fonctionnalité du MTEOS par rapport au TEOS induit un degré de réticulation du réseau moins important, celui-ci est donc plus déformable lors du séchage.

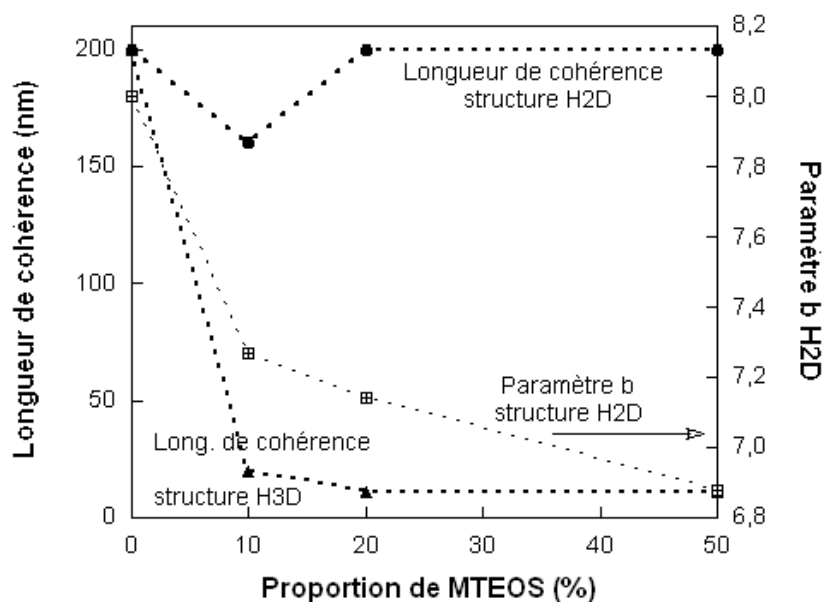


FIG. 3.17 – Evolution de la qualité structurale (longueur de cohérence des domaines cristallins) des films obtenus avec différentes proportions de MTEOS. Pour la structure hexagonale 2D, on a reporté l'évolution de la distance  $d_{02}$  (perpendiculairement au plan du film).

### 3.3.1.3. Interprétation

#### 3.3.1.3.a. Un problème de gélification

Nous avons vu, dans le chapitre consacré aux films à matrice de silice, que les structures hexagonale 3D et cubique ne figurent pas dans le diagramme de phases du CTAB dans l'eau, contrairement à la structure hexagonale 2D. Leur obtention est soumise au contrôle précis de l'état de condensation du sol et de l'hygrométrie ambiante pendant le dépôt. Ces deux paramètres de synthèse permettent de contrôler la taille moyenne des amas et leur vitesse de gélification (délai pour atteindre la percolation). On parvient à former ces structures transitoires si la taille des amas ne perturbe pas la distance d'équilibre entre les micelles et si, pendant le dépôt, le délai pour atteindre la percolation est suffisamment court.

**Dans le cas des films obtenus par co-condensation, le contraste de comportement entre les deux phases transitoires et la structure hexagonale 2D suggère un problème de gélification.** Il est probable que les amas préparés à partir de MTEOS et TEOS ne permettent pas la formation d'un réseau tridimensionnel percolant suffisamment rapidement, capable de cimenter les structures hexagonale 3D et cubique au cours du dépôt. Nous avons mis en évidence que cette difficulté intervient dès que le sol contient 10% de MTEOS (cf. figure 3.17).

Différentes études portant sur la cinétique de gélification ont mis en évidence l'effet néfaste du MTEOS sur la capacité des systèmes TEOS-MTEOS à gélifier [34]-[36]. Il faut remarquer

que dans ces travaux, les cinétiques sont étudiées à *volume constant* : la gélification est déterminée "macroscopiquement", lorsque le mélange réactionnel devient visqueux et ne suit plus les mouvements du bécher. En revanche, dans notre cas, la gélification intervient suite au rapprochement des amas dû à la forte évaporation causée par les conditions de dépôt (spin-coating).

Selon ces études, la faible capacité à gélifier des systèmes MTEOS-TEOS provient de la morphologie des amas. Celle-ci a été déterminée par RMN  $^{29}\text{Si}$  et diffusion des rayons X aux petits angles [34], [35]. Les gels sont préparés en milieu acide après hydrolyse totale des silanes (excès d'eau), comme dans nos conditions expérimentales. L'hydrolyse complète est quasiment instantanée. Au fur et à mesure de la condensation, on forme des petites unités assez condensées. Dans le cas du TEOS, ces espèces s'agrègent pour donner des structures fractales dont la taille moyenne croît avec le temps, et finissent par occuper tout l'espace au moment de la gélification. *A contrario*, la plus faible fonctionnalité du MTEOS empêche les unités formées initialement de s'agréger. Ces espèces ne parviennent donc jamais à percoler, même si leur taux de condensation peut atteindre des valeurs très élevées (ces espèces sont en effet plutôt cycliques que polymériques). Les auteurs de ces études ont ainsi montré qu'un mélange MTEOS-TEOS ne gélifie pas dès que la proportion en MTEOS dépasse 20%. C'est précisément cette valeur qui est mentionnée dans la littérature, au-delà de laquelle les films ne sont plus structurés (cf. partie 3.1 de ce chapitre).

**Le fait de ne pas pouvoir stabiliser des phases transitoires est donc probablement lié à la morphologie des amas préparés par co-condensation de TEOS et d'un organosilane.** L'évolution des entités au cours de la condensation décrite ci-dessus explique également pourquoi l'optimum de condensation, pour les films hybrides, est déplacé vers les temps courts : plus le sol condense, plus les entités condensent sur elles-mêmes, formant des espèces "fermées", d'autant moins réactives pour gélifier.

Nous avons montré dans le chapitre 2 que la formation de la structure hexagonale 2D ne dépend que des interactions entre les micelles et ne nécessite donc pas un contrôle précis de l'état de condensation du sol. Cette phase est donc obtenue quelles que soient les conditions expérimentales étudiées (composition et état de condensation du sol).

**Plus généralement, on peut conclure de cette étude que l'utilisation d'un sol hybride obtenu par co-condensation avec de fortes proportions d'organosilane exclut l'obtention de structures dérivant d'une phase micellaire hors équilibre thermodynamique.** Dans la littérature, on peut remarquer que les structures bien organisées élaborées avec de fortes proportions de fonctions organiques appartiennent au diagramme de phases du tensioactif [23], [25]. Les travaux de Falcro *et al.* mettent bien ces constatations en évidence [37], [38]. Ces derniers étudient la vitesse de formation de films mésostructurés, préparés avec un copolymère,

le F127. Ils comparent la vitesse de condensation d'un sol de silice et d'un sol préparé par co-condensation de TEOS et de MTEOS. Le sol hybride condense moins vite, ce qui permet de laisser le temps aux micelles de copolymère de s'auto-organiser en formant de grands domaines cristallins. Ces films sont donc mieux organisés que les films à matrice de silice. La structure obtenue est une structure tétragonale, très proche de la structure cubique présente dans le diagramme de phases du tensioactif dans l'eau [39].

Dans le paragraphe suivant, nous mettons en évidence que les films de structure hexagonale 2D que nous avons obtenus sont peu stables. Une telle structure est donc difficilement utilisable.

#### 3.3.1.3.b. Une structure éphémère

Après dépôt, on constate que les films (laissés à l'air libre) perdent progressivement leur structure : le pic de Bragg s'élargit et diminue d'intensité. En 24h, les films ont perdu leur structure et ont blanchi du fait de la précipitation du CTAB. Lorsque la condensation du réseau est accélérée par un traitement thermique modéré ou la mise en présence du film avec des vapeurs d'ammoniac, les films blanchissent immédiatement. Il est probable que le réseau hybride, en condensant, soit devenu trop hydrophobe pour que ses interactions avec les têtes polaires du CTAB soient favorables. Le CTAB est donc expulsé de la matrice et il y a séparation de phases macroscopique.

Ce phénomène a déjà été mis en évidence dans le cas des copolymères à blocs PB-PEO dans une matrice 100% MTEOS [16] (*cf.* partie bibliographique). Ce problème est inhérent au fait d'utiliser des molécules amphiphiles dans une matrice que l'on souhaite rendre hydrophobe. La solution qui consiste à contrôler l'interface tensioactif - matrice avec un silane amphiphile comme le Glymo présente l'inconvénient de nécessiter l'utilisation de grandes quantités de Glymo (la matrice est en effet constituée de 50% mol de Glymo et 50% MTEOS), ce qui a pour conséquence de diminuer l'hydrophobie de la matrice.

Une autre solution consiste à éliminer le tensioactif de la matrice avant que la condensation du réseau soit trop avancée, ce qui permet en outre d'obtenir des films mésoporeux. Cependant, ceci risque de s'accompagner d'un fort retrait. Un lavage sans consolidation thermique conduit à l'écroulement de la structure ; à l'inverse un traitement thermique consolidant s'accompagne de la séparation de phases mentionnée plus haut. Le meilleur compromis trouvé est une calcination à 400°C avec une montée rapide en température (1,5°C/min) au-delà de la température de dégradation du CTAB (350°C). Après calcination, les domaines de cohérence ne sont plus que de 50 nm. Lorsque la calcination est précédée d'un séchage (à 100-150-175°C pendant 6h chaque fois), le diagramme de diffraction des films présente deux pics très larges à des angles éloignés, ce qui suggère que le réseau est inhomogène. Celui-ci est peut-être formé de zones

plus riches en MTEOS, hydrophobes, qui subissent un retrait moins important que les zones riches en TEOS.

**La structure hexagonale 2D synthétisée par co-condensation de MTEOS et TEOS est donc éphémère et inexploitable dans des conditions douces (à des températures proches de l'ambiante).**

#### **3.3.1.4. Bilan**

Les sols hybrides préparés par co-condensation de TEOS et de MTEOS conduisent à la formation d'amas dont la morphologie est inadaptée pour former un réseau tridimensionnel percolant, du fait de la plus faible fonctionnalité de l'organosilane. Ainsi, les structures transitoires (hexagonale 3D et cubique) ne peuvent pas être stabilisées par la gélification au moment du dépôt. Seule la structure thermodynamiquement stable, qui ne dépend que des interactions micellaires, est obtenue (structure hexagonale 2D).

Cette structure n'est malheureusement pas viable du fait de l'apparition d'une séparation de phases entre le tensioactif et la matrice, dont le caractère hydrophobe se développe au cours de la condensation des murs.

Par la suite, nous présentons une synthèse originale de films mésostructurés à matrice hybride MTEOS-TEOS, dont la mise au point est fondée sur les conclusions que nous venons de présenter.

### 3.3.2 Synthèse en deux étapes

L'étude précédemment menée sur la co-condensation a permis d'identifier les conditions auxquelles le sol hybride doit obéir. Ce sol doit être adapté à la synthèse de films bien organisés, durables et présentant différentes structures. Ces conditions sont les suivantes :

- la présence du MTEOS ne doit pas empêcher la percolation des amas, qui doit être rapide afin de pouvoir stabiliser des structures transitoires ;
- il faut éviter que le MTEOS se situe à l'interface avec le CTAB, sinon la condensation du réseau risque de conduire à une séparation de phases ;
- pour les mêmes raisons, la matrice hybride devra être la plus homogène possible (condensation croisée entre le TEOS et le MTEOS).

Nous avons donc opéré selon le principe décrit ci-dessous.

#### 3.3.2.1. Principe

Nous exploitons les propriétés des amas de silice fabriqués par hydrolyse et condensation du TEOS dans les conditions expérimentales décrites dans le chapitre 2. Ces amas permettent d'obtenir les structures hexagonale 3D, cubique et hexagonale 2D, grâce aux propriétés suivantes :

- leur taille moyenne ne perturbe pas la distance d'équilibre entre les micelles ;
- ils sont capables de percoler suffisamment vite pour figer les phases transitoires (hexagonale 3D et cubique), on obtient donc les 3 phases du diagramme.

Nous allons donc préparer un sol de silice identique à celui utilisé précédemment (condensation pendant 1h à 60°C), et y ajouter le MTEOS de façon à perturber le moins possible les amas. Cette synthèse sera nommée "synthèse en deux étapes".

Dans nos conditions de synthèse, les amas possèdent une morphologie fractale, extrêmement poreuse. Cette morphologie doit permettre l'insertion du MTEOS dans les zones lacunaires des amas (*cf.* figure 3.18). De cette façon, le MTEOS, logé au cœur des amas, est "invisible" pour le système. Les amas devraient donc percoler de la même manière que si le MTEOS était absent. De plus, cette localisation du MTEOS assure une bonne homogénéité à la matrice et évite que le MTEOS soit en interaction avec le CTAB, ce qui évite les séparations de phase.

Afin de faire diffuser le MTEOS au sein des amas de silice, il faut que celui-ci soit sous forme hydrophile. Nous utiliserons donc le MTEOS sous forme hydrolysée. Ce principe de synthèse est analogue au modèle de croissance par réaction de monomères sur des agrégats (par exemple le modèle d'Eden, de croissance limitée par la réaction [40]).

Nous avons cherché à obtenir les différentes structures du diagramme de phases CTAB-TEOS, en ajoutant au système le plus de MTEOS possible. Le temps de mûrissement du sol étant fixé à 1h à 60°C, nous avons fait varier :

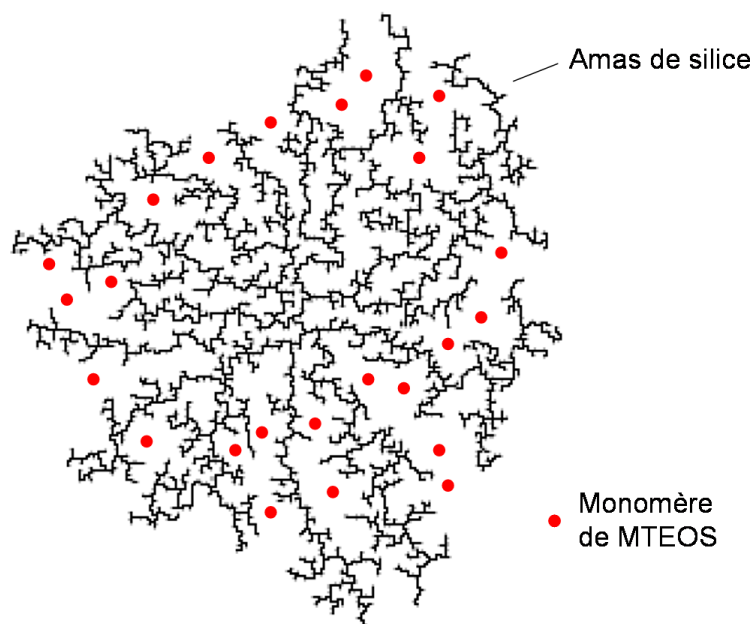


FIG. 3.18 – Représentation schématique d'un amas fractal de silice au sein duquel des monomères de MTEOS sont venus s'insérer. Image de fractale utilisée avec l'aimable autorisation de Marcel Filoche, du groupe de Physique de l'Irrégularité du laboratoire PMC.

- la quantité de CTAB dans le mélange avant dépôt ;
- l'hygrométrie pendant le dépôt ;
- la proportion de MTEOS.

Dans un premier temps, nous présentons les résultats expérimentaux, puis nous détaillons la caractérisation des structures élaborées. Enfin, un mécanisme de synthèse cohérent avec les diverses observations expérimentales est proposé.

### **3.3.2.2. Diagramme des phases obtenues**

#### *3.3.2.2.a. Protocole expérimental*

La procédure expérimentale générale est la suivante : le sol de silice est préparé par hydrolyse et condensation du TEOS pendant 1h à 60°C, selon la procédure décrite au chapitre 2. Après refroidissement à température ambiante, le sol est plongé dans un bain de glace pour minimiser toute évolution.

Par ailleurs, une solution de CTAB dans l'éthanol est préparée, dans laquelle on ajoute le MTEOS non hydrolysé. Cette solution est placée sous agitation. Le sol de silice est alors additionné. L'eau acide contenue dans le sol induit l'hydrolyse et éventuellement la condensation du MTEOS. On procède au dépôt après 1min30 d'agitation. Cette procédure donne des résultats

similaires au cas où le MTEOS est préhydrolysé à part pendant 3 minutes. Les phases ont été identifiées dans un premier temps par diffraction des rayons X en géométrie  $\theta$ - $2\theta$ .

Lorsque la proportion de MTEOS additionné est importante, le sol de silice risque de ne pas contenir suffisamment de molécules d'eau pour hydrolyser totalement le MTEOS et le rendre ainsi hydrophile. Les rapports molaires  $H_2O/MTEOS$  sont reportés dans le tableau 3.2 pour différentes quantités de MTEOS<sup>‡</sup>.

Proportion de MTEOS	Rapport molaire $H_2O/MTEOS$
20%	9,3
30%	5,4
40%	3,5
50%	2,3

TAB. 3.2 – Rapports molaires  $H_2O/MTEOS$  pour différentes quantités de MTEOS mélangé au sol de silice.

Au-delà de 40% de MTEOS, l'addition d'eau acidifiée à  $pH = 1,25$  (1 équivalent par MTEOS) dans le sol de silice permet de garantir la présence d'eau en quantité suffisante pour hydrolyser entièrement le MTEOS.

#### 3.3.2.2.b. Obtention de films bien organisés

Cette synthèse en deux étapes permet d'obtenir des films bien ordonnés, présentant diverses structures, avec de grandes proportions de MTEOS.

La figure 3.19.a montre les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour des films préparés avec 50% de MTEOS, pour différentes quantités de CTAB. Lorsque la proportion de CTAB augmente, trois diagrammes distincts sont obtenus, correspondant à des structures organisées à longue distance. Ces diagrammes sont semblables à ceux connus dans le système CTAB-TEOS pour les structures hexagonale 3D, cubique et hexagonale 2D. Nous vérifierons par la suite que les structures formées sont bien les phases attendues (voir partie 3.3.2.3.a sur la caractérisation structurale). La longévité de ces films est importante, ils peuvent être stockés plusieurs mois sans détérioration de leurs qualités optiques et structurales.

Comme dans le cas des films à matrice de silice, les structures résistent à la calcination, sauf la structure hexagonale 2D (figure 3.19.b).

On remarque que les rapports molaires permettant de prédire les domaines d'existence des trois structures ne sont pas les mêmes que dans le système CTAB-TEOS. Ni le rapport molaire

<sup>‡</sup> Les rapports molaires  $H_2O/MTEOS$  sont déterminés en évaluant la quantité d'eau présente dans le sol grâce à la formule moyenne des amas de silice, déterminée au chapitre 2 ( $Si(OH)_{1,33}O_{1,33}$ ).



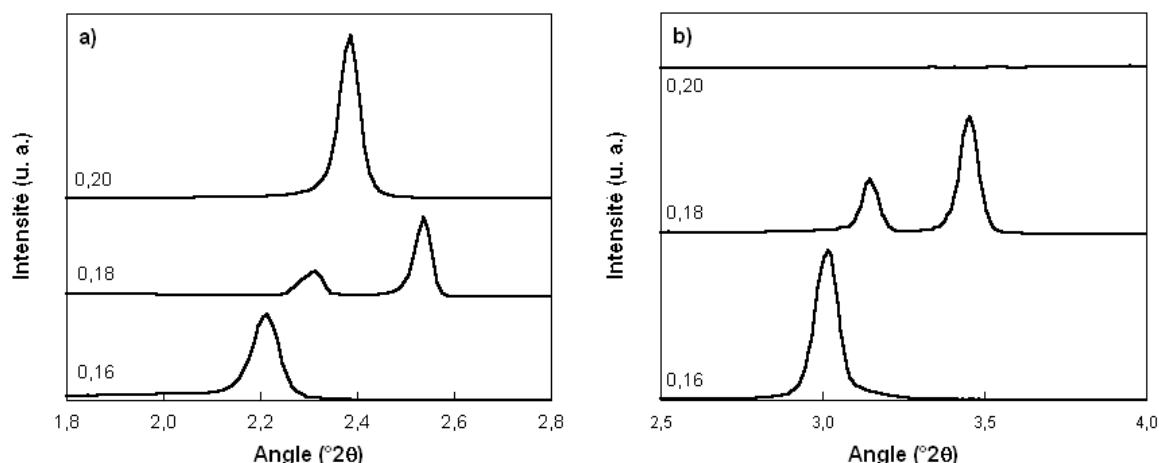


FIG. 3.19 – **a)** Diagrammes de diffraction des films préparés avec 50% de MTEOS, en fonction de différents rapports molaires CTAB/TEOS. **b)** Diagrammes de diffraction obtenus après calcination à  $400^\circ\text{C}$  pendant 10h. Les trois structures obtenues sont successivement les structures hexagonale 3D (CTAB/TEOS = 0,16), cubique (CTAB/TEOS = 0,18) et hexagonale 2D (CTAB/TEOS = 0,20).

CTAB/Si, ni le rapport molaire CTAB/TEOS ne conviennent (*cf.* tableau 3.3). Nous choisissons désormais d'utiliser le rapport molaire CTAB/TEOS.

	Matrice de silice	50% MTEOS CTAB/TEOS	50%MTEOS CTAB/Si
H3D-Cub	0,11	0,17	0,085
Cub-H2D	0,15	0,19	0,095

TAB. 3.3 – Rapports molaires CTAB/Si et CTAB/TEOS délimitant l'apparition des différentes phases, pour des films ayant différentes matrices.

Le système a été exploré en faisant varier le pourcentage de MTEOS et le rapport molaire CTAB/TEOS. Les différentes mésophases obtenues ont été placées dans un diagramme ternaire MTEOS-TEOS-CTAB représenté sur la figure 3.20. **La synthèse en deux étapes permet de préparer les structures hexagonale 3D, cubique et hexagonale 2D, pour des proportions de MTEOS allant jusqu'à 50%.**

Au-delà de 50% de MTEOS, la seule phase observée est la structure hexagonale 2D : comme indiqué sur le diagramme, nous n'obtenons jamais de structure transitoire. Par exemple, pour une synthèse avec 80% de MTEOS, la structure hexagonale 2D a été obtenue, le rapport molaire CTAB/TEOS étant compris entre 0,16 et 0,30. Des rapports molaires inférieurs ne conduisent jamais à un ordre à longue distance.

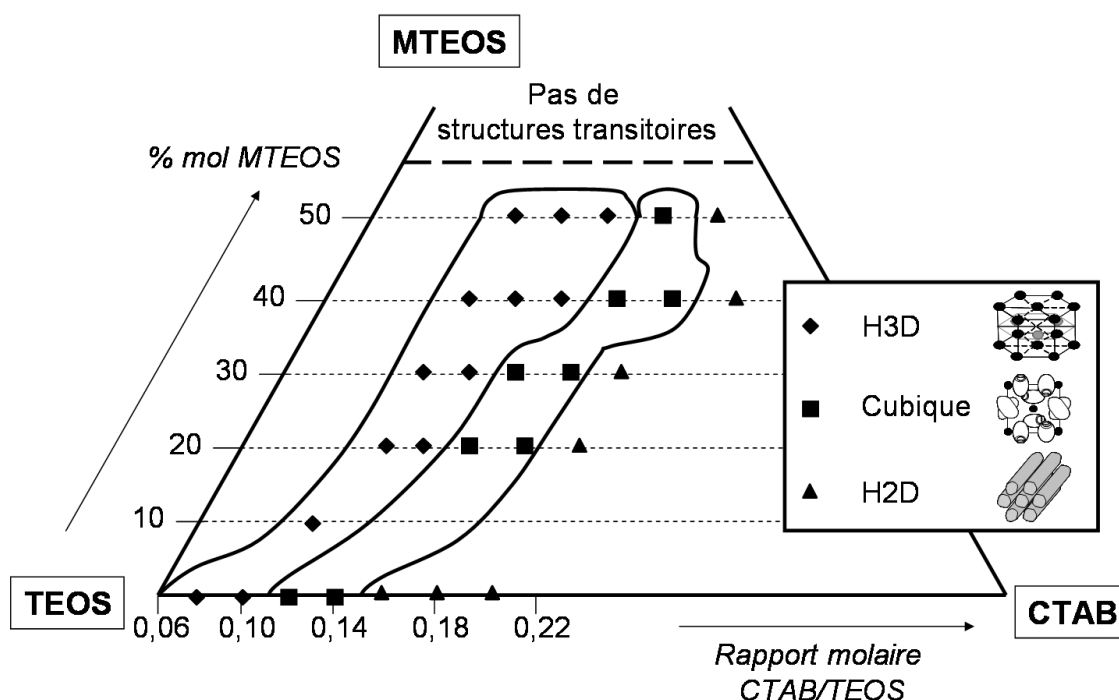


FIG. 3.20 – Diagramme des mésophases obtenues par synthèse en deux étapes. Les variables sont le pourcentage de MTEOS dans les films (%mol Si) ainsi que le rapport molaire CTAB/TEOS.

On peut remarquer un décalage des frontières délimitant les domaines vers les forts rapports molaires CTAB/TEOS au fur et à mesure que le pourcentage de MTEOS augmente. Ce point sera expliqué plus loin.

#### 3.3.2.2.c. Influence des autres paramètres de synthèse sur la qualité des structures

La qualité des structures obtenues est fortement influencée par l'hygrométrie ambiante pendant le dépôt et par le délai entre l'addition du sol de silice au mélange MTEOS-CTAB-éthanol et le dépôt (cf. figure 3.21).

Le résultat représenté sur la figure 3.21.a suggère une **évolution rapide de la nature du sol**, liée à l'état d'hydrolyse et/ou condensation du MTEOS dans le sol.

L'effet de l'hygrométrie ambiante pendant le dépôt est également très marqué. **L'hygrométrie optimale se déplace vers les valeurs faibles au fur et à mesure que l'on augmente le pourcentage de MTEOS** (cf. figure 3.22) : elle passe de 63 à 49% lorsque le pourcentage de MTEOS passe de 0 à 50%.

Ces deux points sont reliés au mécanisme de formation des phases et seront interprétés en détail dans la partie correspondante. Dans un premier temps, les films sont caractérisés en détail : nature de la structure cristallographique, quantification et localisation des groupements méthyle.

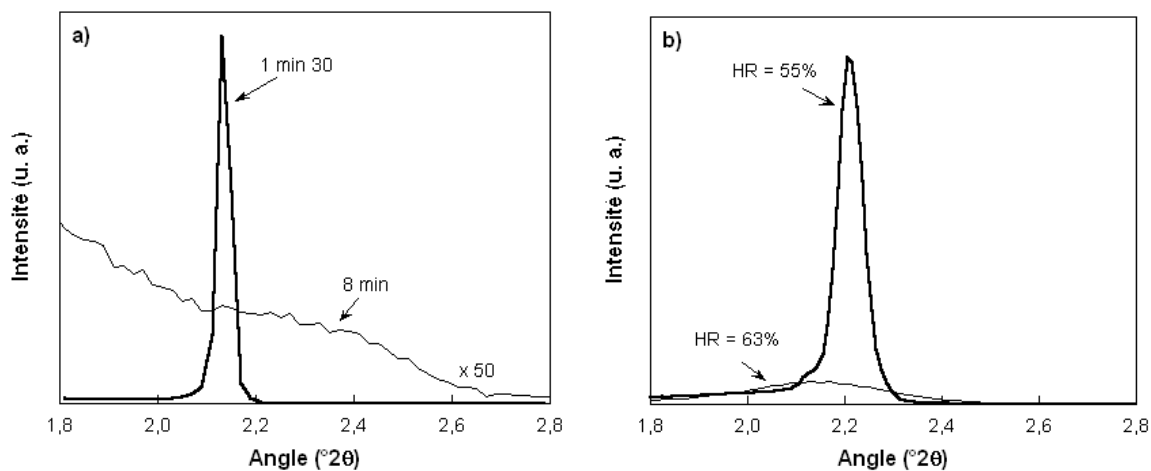


FIG. 3.21 – Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour des films de structure hexagonale 3D. **a)** Effet du délai entre l'addition et le dépôt (40% de MTEOS, CTAB/TEOS = 0,16). **b)** Effet de l'hygrométrie ambiante pendant le dépôt, montrant un décalage vers les faibles hygrométries pour les films hybrides (20% de MTEOS, CTAB/TEOS = 0,125).

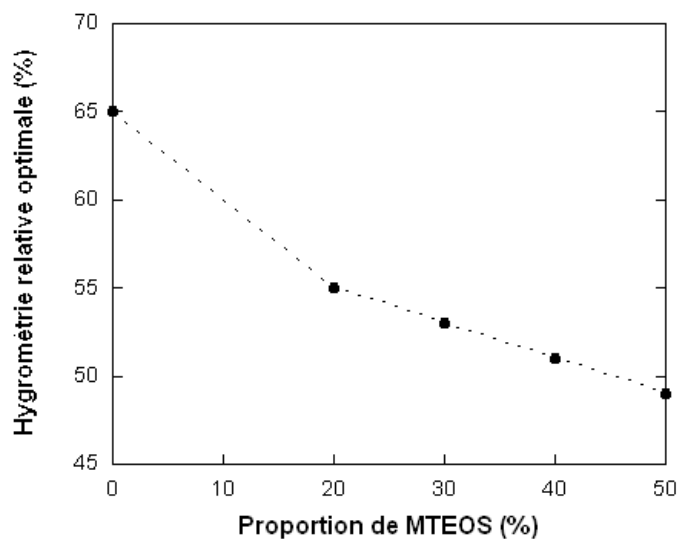


FIG. 3.22 – Hygrométrie optimale pendant le dépôt en fonction de la proportion de MTEOS.

### 3.3.2.3. Caractérisation des films hybrides synthétisés

#### 3.3.2.3.a. Caractérisation structurale

Ce paragraphe concerne la caractérisation structurale par diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) et microscopie électronique en transmission des films préparés avec 40% de MTEOS, avant élimination du tensioactif. Ces deux techniques permettent une caractérisation rigoureuse de la structure cristallographique des films (cf. annexe A). L'étude ayant déjà été menée sur le système CTAB-TEOS, il nous suffit de vérifier que les clichés correspondent à ceux attendus [41].

#### **Structure hexagonale 3D**

La structure est préparée avec un rapport molaire CTAB/TEOS égal à 0,16. La position du pic de Bragg en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  ainsi que l'allure des diagrammes successifs lorsque CTAB/TEOS augmente suggèrent une structure hexagonale 3D.

Le cliché GISAXS représenté sur la figure 3.23.a a été enregistré avec un temps de pose de 3h et une distance échantillon-détecteur de 286 mm. Les taches sont indexées dans le groupe d'espace  $P6_3/mmc$ . Le film est texturé avec l'axe  $c$  ( $=[0002]$ ) perpendiculaire au plan du film. La position des taches 0002 et  $01\bar{1}1$  permet de calculer les paramètres  $a$  et  $c$  de la maille hexagonale. Nous obtenons  $a = 5,0$  nm et  $c = 7,2$  nm. La vue plane de microscopie électronique en transmission haute résolution sur la figure 3.23 montre un vaste domaine possédant une symétrie hexagonale. La position des réflexions donne  $a = 4,9$  nm.

**La structure formée est donc bien la structure hexagonale 3D attendue.** Elle provient de la gélification du réseau autour d'une phase micellaire hexagonale qui n'est pas présente dans le diagramme de phases du CTAB dans l'eau [42]. Le séchage et la polymérisation du réseau entraînant des déformations perpendiculairement au plan du film, le rapport  $c/a$  est inférieur à la valeur théorique de  $\frac{2\sqrt{6}}{3} \approx 1,63$ . On obtient  $c/a = 1,44$ , ce qui correspond à une déformation de 12% par rapport à la structure hexagonale compacte théorique.

Par comparaison, la structure hexagonale 3D, obtenue à partir du sol de silice sans MTEOS (CTAB/TEOS = 0,10), est telle que  $a = 5,0$  nm et  $c = 6,9$  nm. Le rapport  $c/a$  vaut 1,38, ce qui correspond à une déformation de 15% par rapport à la structure hexagonale compacte idéale. **Le film hybride est donc légèrement moins déformé que le film de silice, cependant le paramètre  $a$  (dans le plan) est le même pour les deux structures.**

#### **Structure cubique**

La structure obtenue avec un rapport molaire CTAB/TEOS de 0,18 possède un diagramme de diffraction caractéristique (figure 3.19.a), constitué de plusieurs pics. Le rapport des distances

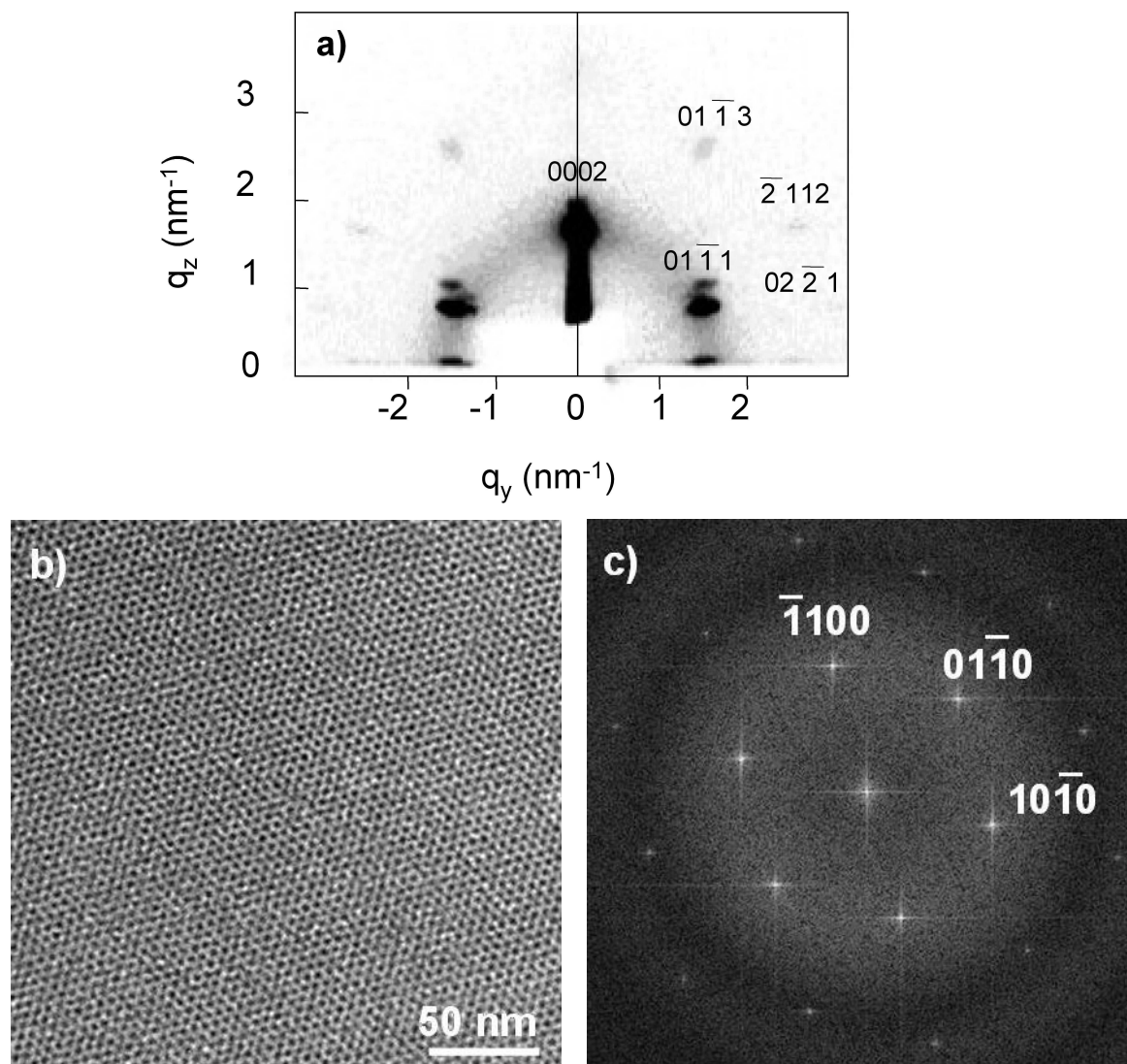


FIG. 3.23 – Caractérisation structurale d'un film mésostructuré hybride avec 40% de MTEOS, préparé avec CTAB/TEOS = 0,16. **a)** Cliché GISAXS indexé dans le groupe d'espace  $P6_3/mmc$ . **b)** Image MET haute résolution en vue plane, selon l'axe de zone  $[0002]$ . **c)** Spectre de puissance correspondant.

associées vaut  $\sqrt{5/6}$ . Le cliché GISAXS présenté sur la figure 3.24 a été enregistré pendant 12h, avec une distance échantillon-détecteur de 387 mm. Il présente un ensemble de taches qui peuvent être indexées dans le groupe d'espace  $Pm3n$  [41]. La structure du film synthétisé est donc cubique, mais mal texturée. Les pics de Bragg observés en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  correspondent aux réflexions 211 et 210. L'axe  $[211]$  est préférentiellement perpendiculaire au plan du film.

Cette structure est également une structure micellaire transitoire, qui est figée au cours de la gélification. Elle est déformée au cours du séchage selon la direction perpendiculaire au plan du film. La structure micellaire originelle est cubique simple, la structure réelle est donc complexe. L'observation de microscopie en vue plane permet d'observer le réseau dans le plan,

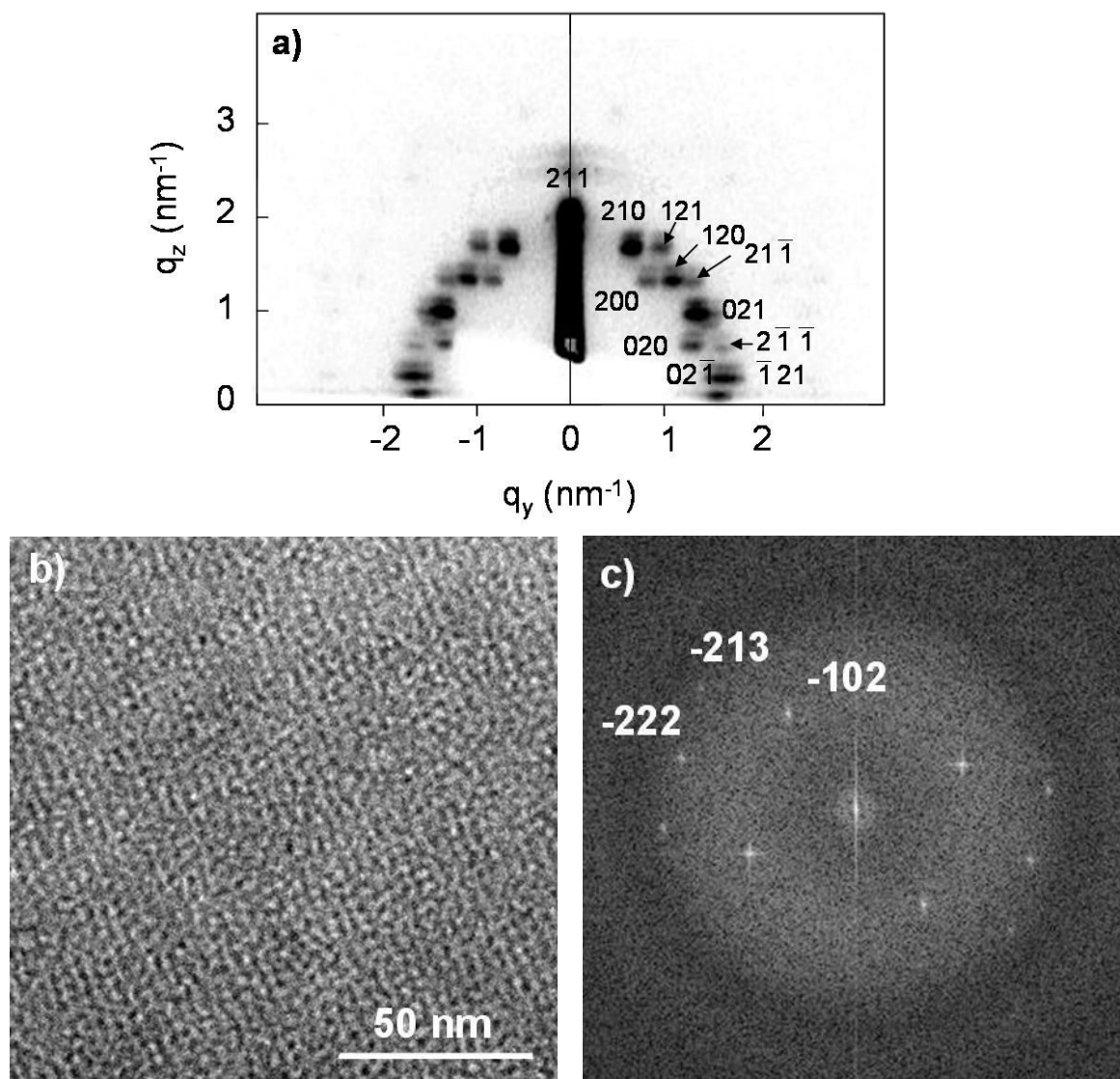


FIG. 3.24 – Caractérisation structurale d'un film mésostructuré hybride avec 40% de MTEOS, préparé avec CTAB/TEOS = 0,18. **a)** Cliché GISAXS indexé dans le groupe d'espace Pm3n. **b)** Image MET haute résolution en vue plane, selon l'axe de zone [211]. **c)** Spectre de puissance correspondant.

donc n'ayant pas subi les déformations. La position des réflexions permet d'obtenir la valeur du paramètre de maille  $a$  du réseau cubique non déformé :  $a = 8,4$  nm.

### ***Structure hexagonale 2D***

Les clichés GISAXS et MET pour les films élaborés avec un rapport molaire CTAB/TEOS de 0,23 sont cohérents avec une structure rectangulaire centrée, de groupe d'espace c2m, avec l'axe  $b$  perpendiculaire au plan du film [41].

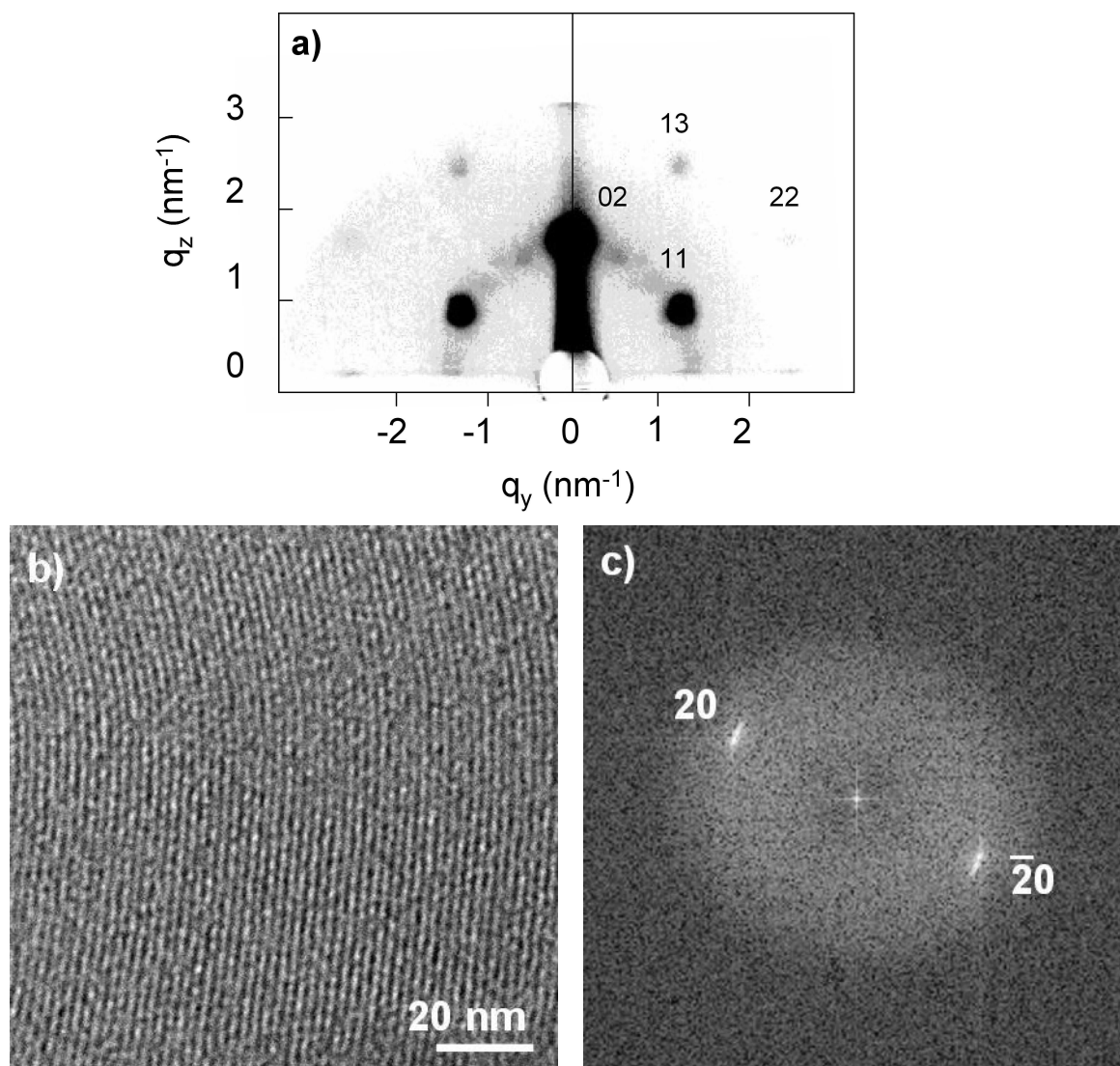


Fig. 3.25 – Caractérisation structurale d'un film mésostructuré hybride avec 40% de MTEOS, préparé avec CTAB/TEOS = 0,23. **a)** Cliché GISAXS indexé dans le groupe d'espace c2m. **b)** Image MET haute résolution en vue plane, selon l'axe de zone [02]. **c)** Spectre de puissance correspondant.

Le cliché GISAXS a été enregistré pendant 12h, la distance échantillon-détecteur vaut 381 mm. Les paramètres de la structure sont  $a = 4,6$  nm et  $b = 6,9$  nm. L'observation de l'image MET donne  $a = 4,4$  nm.

**Les trois structures synthétisées sont donc bien celles attendues. Les paramètres de maille des structures sont proches de ceux obtenus pour les films à matrice de silice. A présent, nous déterminons si l'ensemble des groupements méthyle introduits dans le sol est effectivement présent au sein des films.**

### 3.3.2.3.b. Quantification du nombre de groupements méthyle présents au sein des films

Le nombre de méthyle présents a été déterminé de façon indirecte, pour des films dont le tensioactif a été éliminé par calcination. Le traitement thermique choisi est de 2h à 400°C sous air après une montée en température en 4h. Cette température est suffisante pour dégrader le CTAB [43], [44]. Cependant, les méthyle du MTEOS sont oxydés à partir de 300°C ; nous avons donc cherché à savoir combien de groupements hydrophobes sont perdus au cours du traitement thermique<sup>§</sup>. Cette donnée permet de calculer la quantité initiale de groupements méthyle présents au sein des films (avant calcination).

Nous avons vérifié sur le spectre infrarouge d'un film hybride de structure hexagonale 3D préparé avec 40% de MTEOS que la calcination permet d'éliminer le CTAB et conserve une partie des méthyle (cf. figure 3.26) : on observe la vibration de valence antisymétrique des C-H à 2977 cm<sup>-1</sup>, la vibration de déformation (rocking) des SiCH<sub>3</sub> à 840 cm<sup>-1</sup> et la vibration d'élongation symétrique des SiCH<sub>3</sub> à 1278 cm<sup>-1</sup>.

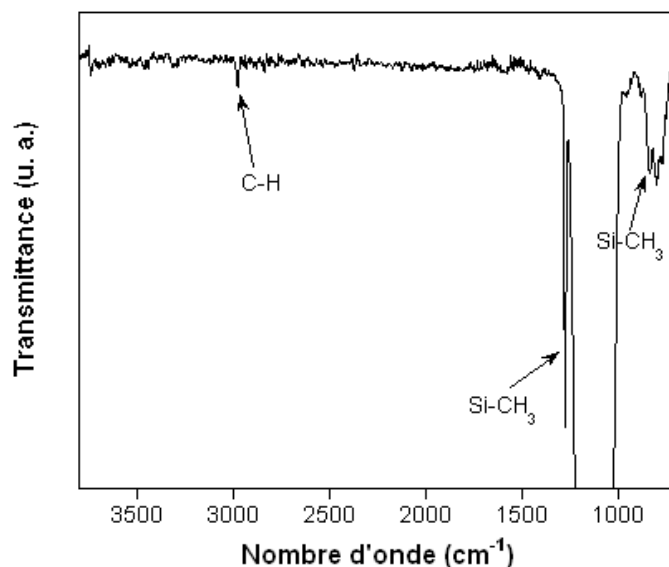


FIG. 3.26 – Spectre infrarouge en transmission d'un film préparé avec 40% de MTEOS, calciné à 400°C pendant 2h.

La quantification du nombre de groupements méthyle a été effectuée par RMN MAS <sup>29</sup>Si solide et par dosage RBS au sein des films.

La RMN MAS <sup>29</sup>Si solide nous permet de quantifier la disparition des méthyle au cours du traitement thermique. En effet, l'oxydation d'un groupement méthyle change la nature de l'atome de silicium auquel il était lié : un silicium T (CH<sub>3</sub>SiO<sub>x</sub>) devient un Q (SiO<sub>x</sub>), entouré de 4 oxygènes, qui possède une gamme de déplacements chimiques très différente. Le rapport

<sup>§</sup>La calcination n'a pas été optimisée, en particulier, on aurait pu baisser la température et opérer en atmosphère inerte pour préserver un maximum de méthyle.



des aires  $T/(T+Q)$ , qui est égal au rapport molaire  $C/Si$ , a été évalué en fonction de la température. Du fait du peu de matière que représente un film, l'échantillon est préparé par séchage à l'évaporateur rotatif d'une solution de même composition que le mélange à déposer (sol de silice auquel on a ajouté 50% de MTEOS). Afin que l'intégration des aires soit quantitative, une mesure du temps de relaxation des atomes de silicium est préalablement effectuée afin de régler les paramètres d'acquisition<sup>¶</sup>. Les spectres correspondants sont représentés sur la figure 3.27.

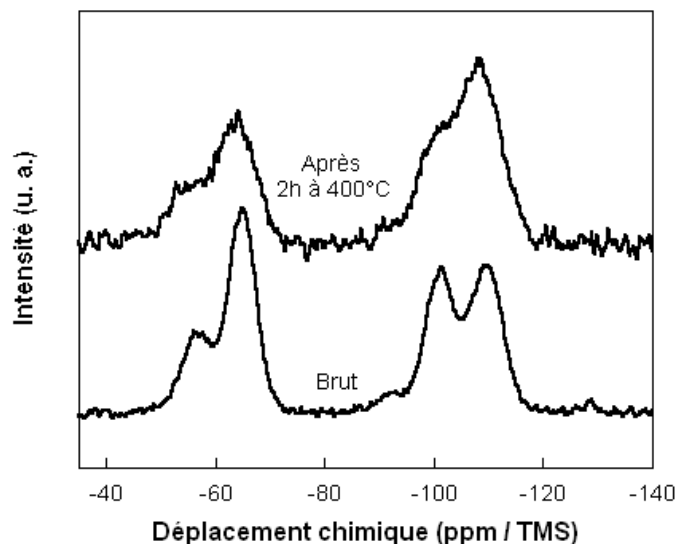


FIG. 3.27 – Spectres RMN MAS  $^{29}Si$  solide d'une poudre MTEOS-TEOS brute (sol de silice avec 50% de MTEOS), séchée, et calcinée à 400°C pendant 2h sous air.

**Le rapport des aires  $T/(T+Q)$  passe de 0,47 à 0,38 après calcination, ce qui représente une dégradation de 19% des méthyle.**

Par ailleurs, le rapport atomique  $C/Si$  a été dosé dans les films calcinés par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford et dosage par réaction nucléaire (RBS/NRA)<sup>||</sup>. Le carbone dosé correspond uniquement aux méthyle du MTEOS, les films ayant été stockés sous azote dès la fin de la calcination. Pour un film préparé avec 40% de MTEOS et calciné pendant 2h à 400°C sous air, on trouve  $C/Si = 0,33$ , contre 0,40 en théorie, ce qui représente une perte de 18% de méthyle. Cette valeur est en accord avec le précédent résultat de RMN.

Ainsi, les films calcinés possèdent un rapport  $C/Si$  égal à 0,33 qui correspond à l'oxydation d'environ 20% des méthyle. Les films non calcinés comportent donc 0,40 de méthyle par silicium. Cette valeur correspond à la quantité de MTEOS introduite dans le sol avant le dépôt.

**L'ensemble du MTEOS incorporé au sol de silice est donc présent dans le film après dépôt.** A présent, nous nous intéressons à la localisation des groupements méthyle.

<sup>¶</sup>Les mesures ont été effectuées par Guillaume Laurent (laboratoire PMC).

<sup>||</sup>Les mesures ont été effectuées par Aline Brunet-Bruneau, du Laboratoire d'Optique des Solides.

### 3.3.2.3.c. Localisation des groupements méthyle

La localisation des groupements méthyle a été déterminée sur les films ne contenant plus le tensioactif, grâce à la porosimétrie ellipsométrique : en quantifiant les volumes de micro- et de mésopores, par comparaison avec un film mésoporeux sans MTEOS, nous pouvons localiser les groupements méthyle. En particulier, toute modification de la microporosité est synonyme d'une modification des murs de la structure.

Un film mésoporeux de structure hexagonale 3D, préparé avec 50% de MTEOS, et calciné à 400°C, est comparé à un film de même structure, à matrice de silice, calciné à 450°C. Avant adsorption, les deux films ont des indices proches (1,229 pour le film hybride contre 1,221 pour le film de silice). L'indice du squelette est supposé identique pour les deux structures (1,488 à 600 nm). **Ces deux films possèdent donc la même porosité totale (environ 53%).**

La figure 3.28 montre l'isotherme d'adsorption d'éthanol obtenue pour les deux types de films. Les échelles de taux de remplissage sont identiques puisque la porosité totale est la même.

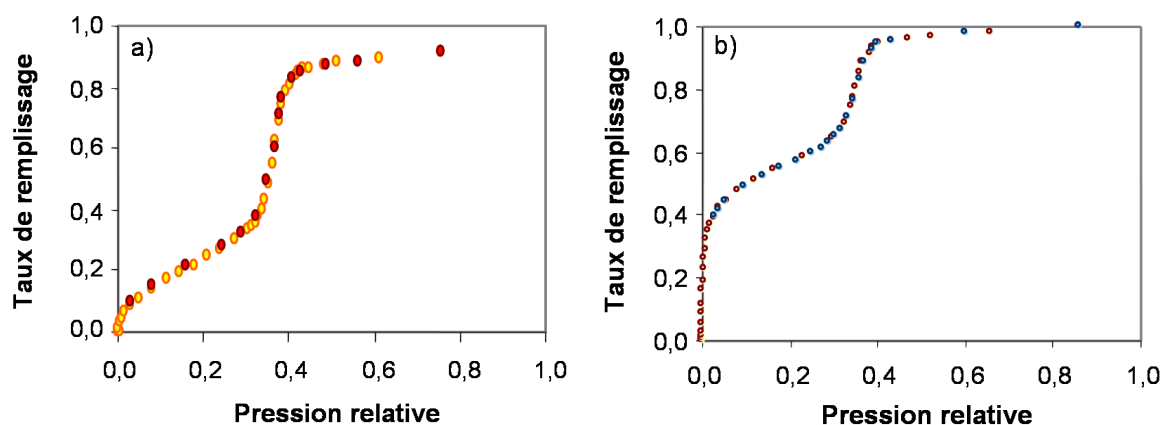


FIG. 3.28 – Isothermes d'adsorption d'éthanol effectuées sur des films mésoporeux de structure hexagonale 3D. **a)** Film préparé selon la synthèse en deux étapes, avec 50% de MTEOS, calciné à 400°C pendant 2h. **b)** Film à matrice de silice, calciné à 450°C. Les variations d'épaisseur au cours de l'adsorption-désorption sont négligeables.

Cette figure montre clairement une diminution de l'adsorption aux basses pressions pour le film hybride. Cette zone de pression étant associée au remplissage des micropores, les murs du film hybride sont modifiés par rapport au film de silice. Plus précisément, le fait que dans cette zone la condensation soit limitée peut signifier deux choses :

- absence de micropores ;
- présence de micropores auxquels l'éthanol n'a pas accès.

La première hypothèse n'est pas compatible avec la forte porosité du film (53%). De plus, comme le taux de remplissage n'atteint pas la valeur de 100%, on en déduit que les micropores du film hybride ne sont que partiellement accessibles.

Le tableau 3.4 indique les caractéristiques de la porosité de ces deux types de films. **Les volumes micro- et mésoporeux sont équivalents, seul le degré d'accessibilité des micropores est modifié.** Dans le film hybride, un quart des micropores sont inaccessibles aux molécules d'éthanol.

	Film à matrice MTEOS-TEOS	Film à matrice de silice
Porosité totale	53%	53%
Mésoporosité	35%	34%
Microporosité	18%	19%
Taux de remplissage par l'éthanol	92%	100%

TAB. 3.4 – Caractéristiques de la porosité de films mésoporeux de structure hexagonale 3D, à matrice hybride avec 50% de MTEOS (synthèse en deux étapes), calcinés à 400°C. Les données relatives aux films à matrice de silice ont été reportées pour comparaison. Les indices de squelette sont supposés identiques.

**Ainsi, pendant le dépôt, les amas de silice ont été modifiés par la présence du MTEOS.** Celui-ci participe à l'élaboration des murs qui séparent les micelles. Au moment où la structure se forme (pendant le dépôt), il doit donc être sous forme hydrophile. L'état d'hydrolyse-condensation du MTEOS dans le sol au moment du dépôt est examiné ci-dessous.

#### 3.3.2.3.d. Etat d'hydrolyse-condensation du MTEOS au moment du dépôt

L'état d'hydrolyse et condensation du MTEOS au moment du dépôt a été déterminé par RMN  $^{29}\text{Si}$  liquide\*\*. L'évolution rapide du sol (de l'ordre de quelques minutes) nécessite des mesures rapides. La séquence INEPT (Insensitive Nuclei Enhanced by Polarisation Transfer) permet d'améliorer le rapport signal/bruit, et donc de diminuer le nombre d'acquisitions. On augmente la sensibilité des atomes de silicium de type T ( $\text{CH}_3\text{Si}$ ) en leur transférant la polarisation des protons portés par le carbone voisin. La constante de couplage est prise égale à 7,5 Hz. Seules les espèces T sont observées.

Le mélange est effectué à  $t = 0$ , dans les mêmes conditions que pour un dépôt. L'acquisition débute à  $t = 3\text{min}40$ . Un spectre est enregistré toutes les 80 secondes. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure 3.29.

Dans le spectre effectué à 4 minutes, les raies centrées sur -40 ppm indiquent que le MTEOS est présent dans le mélange uniquement sous forme de monomères ( $T_0$ ), plus ou moins hydrolysés. Au bout de 8 minutes, des espèces  $T_1$  apparaissent : le MTEOS commence à condenser en formant un pont siloxane ; on ne distingue pas la différence entre la formation de dimères et la condensation sur la silice.

\*\*Les mesures ont été effectuées par Guillaume Laurent (laboratoire PMC).

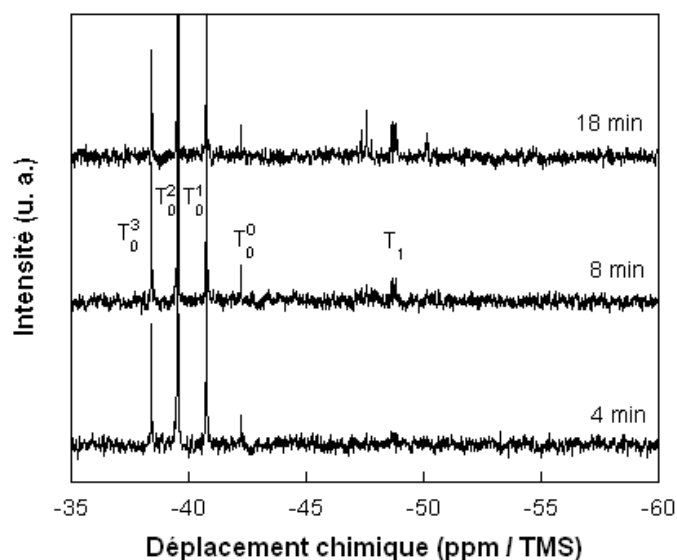


FIG. 3.29 – Spectres RMN INEPT  $^{29}\text{Si}$  liquide du mélange silice-MTEOS-CTAB-éthanol, en fonction de l'âge du mélange. Seule la gamme de déplacements chimiques associée aux espèces T (monomères du MTEOS et dérivés condensés) est sondée.

Dans la procédure expérimentale suivie pour la préparation des films, le dépôt est effectué après 1min30 de mélange. **Par conséquent, au moment de la structuration, le MTEOS est sous forme de monomères partiellement hydrolysés, hydrophiles, ce qui confirme la participation du MTEOS à la phase polaire.** Lorsque le dépôt est effectué au bout de 8 minutes, nous avons constaté que la structuration est perdue (cf. figure 3.21.a). Le sol contient alors des espèces condensées  $T_1$ .

### 3.3.2.3.e. Bilan

En résumé, les caractérisations structurales effectuées sur les films hybrides préparés par la synthèse en deux étapes indiquent que les structures obtenues correspondent aux phases du diagramme de phases CTAB-TEOS précédemment établi pour des films à matrice de silice. Ces structures possèdent un ordre à longue distance. La quantité de groupements méthyle présents au sein des films correspond à la teneur incorporée dans le sol avant dépôt. Ces groupements fonctionnels sont localisés dans les parois qui séparent les mésopores.

Un mécanisme de formation des structures est proposé, en accord avec les observations expérimentales.

### 3.3.2.4. Mécanisme de formation des films hybrides par la synthèse en deux étapes

#### 3.3.2.4.a. Bilan des observations expérimentales

Nos observations expérimentales se résument ainsi :

- les trois structures du diagramme de phases CTAB-TEOS (hexagonale 3D, cubique et hexagonale 2D) sont obtenues, chacune possédant une excellente qualité structurale.
- au moment du dépôt, le MTEOS est présent sous forme de monomères, partiellement hydrolysés, donc hydrophiles. Il participe à la formation des murs et sa présence modifie la microporosité.
- le mélange à déposer évolue rapidement. La présence d'espèces condensées empêche la stabilisation des phases transitoires.
- l'obtention des diverses structures nécessite de baisser l'hygrométrie pendant le dépôt.
- à partir d'une certaine quantité de MTEOS (50%), seule la structure hexagonale 2D est obtenue. Le système perd sa capacité à gélifier suffisamment rapidement.
- bien que le MTEOS contribue à la phase polaire, les limites des domaines de stabilité des différentes phases ne peuvent être prédits par le rapport molaire CTAB/Si. Le rapport molaire CTAB/TEOS ne convient pas non plus.
- l'addition de MTEOS au système ne se traduit pas par une diminution de porosité. Pour la structure hexagonale 3D, les volumes micro- et mésoporeux des films à matrice hybride sont semblables à ceux d'un film à matrice de silice.
- la déformation des films hybrides est légèrement moins importante que celle des films à base de silice.

#### 3.3.2.4.b. Proposition d'un mécanisme

##### **Espèces présentes dans le sol**

La stabilisation des structures transitoires indique que les amas de silice contenus dans le sol parviennent à gélifier suffisamment vite. Dans ce système, le MTEOS intervient sous forme de monomères hydrophiles, situés au sein de la phase polaire. Pour des teneurs en MTEOS inférieures à 50%, on peut imaginer que les molécules diffusent au sein des amas de silice, ne perturbant pas ainsi les silanols de surface des amas (cf. figure 3.30), qui seraient responsables de la capacité du système à gélifier (par condensation en surface).

Lorsque la teneur en MTEOS dépasse 50%, les amas sont saturés. La présence du MTEOS à l'extérieur des amas empêche les réactions de condensation d'intervenir entre amas de silice (écranage des amas). Par conséquent, on ne forme pas de structure transitoire, et seule la structure hexagonale 2D est obtenue.

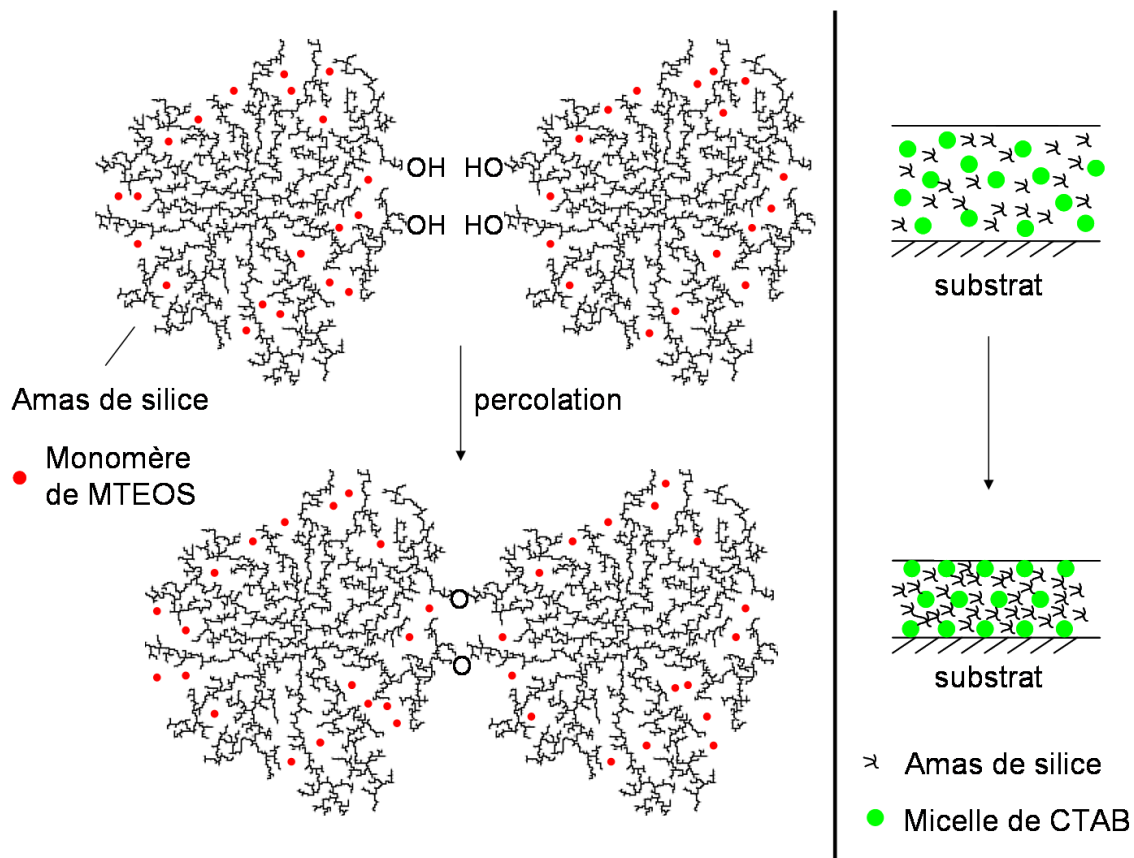


FIG. 3.30 – Interprétation de la formation de films hybrides mésostructurés, préparés selon la synthèse en deux étapes. Le MTEOS situé au cœur des amas n’empêche pas leur gélification. (Les amas représentés ici possèdent une structure fractale. Pendant le dépôt, les forces capillaires sont à l’origine d’une altération de cette structure. Cette représentation a cependant été conservée.)

Cette image doit être nuancée. En effet, même pour des proportions de MTEOS inférieures à 50%, il est raisonnable de supposer que toutes les molécules de MTEOS ne parviennent pas à diffuser au sein des amas de silice. La présence de quelques molécules de MTEOS près de la surface des amas doit écranter certains sites de condensation. Ainsi, la vitesse de condensation moyenne entre amas est peu à peu ralentie par la présence de MTEOS. Il faut donc accélérer la condensation des sites restants (non écranés), afin de garder la même vitesse de condensation moyenne. Or, nous avons vu au chapitre 2 que l’hygrométrie ambiante modifie la vitesse des réactions de condensation : plus l’hygrométrie est faible, plus les réactions de condensation sont accélérées. Par conséquent, le fait de baisser l’hygrométrie pendant le dépôt permet de retrouver une vitesse de gélification adéquate pour stabiliser les phases transitoires. C’est ce qui explique le décalage de l’optimum de taux d’humidité vers les valeurs faibles lorsque la proportion de MTEOS croît.

L'obtention de structures bien ordonnées ne peut être réalisée que si le MTEOS présent au sein du sol est sous forme hydrolysée et non condensée. Le dépôt d'un sol contenant du MTEOS condensé (des espèces  $T_1$  deviennent détectables sur le spectre RMN INEPT) conduit à des films désorganisés. La présence de MTEOS condensé perturbe donc la gélification, probablement selon un processus similaire au cas où le sol est préparé par co-condensation.

#### ***Domaines d'existence des trois mésophases***

La nature de la phase obtenue dépend du rapport des fractions volumiques de phases apolaire et polaire au moment de la percolation des amas. Bien que le MTEOS contribue à la phase polaire, le rapport molaire CTAB/Si (nombre total de moles de silicium) est trop faible pour prévoir les domaines de stabilité des phases. Ceci peut s'expliquer par deux raisons :

- les molécules de MTEOS situées au cœur des amas ne contribuent pas à augmenter le volume de la phase polaire. Il faut prendre en compte seulement une partie des molécules de MTEOS.
- la conversion du rapport molaire CTAB/Si en rapport volumique de phases apolaire et polaire nécessite de connaître le volume molaire de chaque entité. Or, le volume molaire du TEOS est certainement plus élevé que celui du MTEOS, car le MTEOS n'est pas condensé alors que le TEOS est sous forme d'amas fractals très poreux.

Le rapport molaire CTAB/Si ne convient donc pas, il est trop faible.

Quant au rapport molaire CTAB/TEOS, il est trop élevé. Ceci est dû au fait que le MTEOS accroît le volume de la phase polaire par rapport au système CTAB-TEOS. Par conséquent, pour conserver le rapport de fractions volumiques associé à chaque mésophase, il faut augmenter la proportion de CTAB par rapport au cas où les films ne contiennent pas de MTEOS. Ce décalage est d'autant plus important qu'on ajoute du MTEOS. C'est ce qui explique le décalage des domaines de stabilité, dans notre diagramme de phases, vers les forts rapports molaires CTAB/TEOS.

Bien que les volumes des phases apolaire et polaire augmentent, les structures possèdent des paramètres de maille similaires au cas des films de silice mésostructurée : la maille cristalline possède le même volume. Par exemple, pour la structure hexagonale 3D, le paramètre de maille dans le plan ( $a$ ), qui reflète les dimensions de la structure micellaire idéale non déformée, c'est-à-dire la distance d'équilibre entre micelles, est le même pour un film de silice et un film hybride. Les paramètres  $c$  sont proches pour les deux types de film.

L'augmentation de volume des phases apolaire et polaire se traduit simplement par la formation d'un plus grand nombre de mailles cristallines. Les films hybrides sont donc plus épais : à même dilution, et pour la même structure, un film à matrice de silice a une épaisseur de 230 nm lorsqu'il est déposé à 3000 rpm, mais il faut augmenter la vitesse de rotation à 5500 rpm pour

obtenir des films hybrides (40% de MTEOS) de même épaisseur.

### ***Morphologie poreuse***

Dans un film hybride, la maille cristalline élémentaire est peu différente de celle d'un film à matrice de silice : les paramètres sont proches, les micelles occupent la même fraction volumique. La structure est légèrement moins déformée que le film de silice, probablement à cause de la présence du MTEOS : celui-ci doit dilater la structure, par effet d'encombrement stérique et volume libre, de plus les contraintes capillaires imposées aux films doivent être inférieures (angle de contact supérieur).

Pour les deux types de films, les fractions volumiques en mésopores et en parois sont donc très proches. L'ajout de MTEOS aux amas de silice devrait au premier abord se traduire par une densification des murs, c'est-à-dire une diminution de la microporosité. Or les deux types de films possèdent des volumes microporeux similaires. Plusieurs effets peuvent expliquer ceci :

- la retrait dû au séchage est légèrement moins important ;
- la présence du MTEOS est souvent associée à une augmentation de porosité (répulsion stérique et volume libre).

De plus, il faut se rappeler que la détermination des volumes micro- et mésoporeux a été effectuée sur des films calcinés, dont 20% des méthyle initialement présents ont disparu. Leur oxydation s'accompagne du départ d'un groupement  $\text{CH}_3$  (porosification) mais probablement aussi d'un retrait (densification). La porosité mesurée sur le film calciné n'est donc probablement pas rigoureusement égale à celle obtenue sur un film comportant l'ensemble de ses fonctions organiques.

La principale différence entre les deux structures est que les micropores, dans le cas des films hybrides, sont moins accessibles : leur accès est probablement empêché par l'encombrement stérique des groupements méthyle.

### ***3.3.2.5. Généralisation à d'autres silanes***

#### ***3.3.2.5.a. Vinyltriéthoxysilane et 3,3,3-trifluoropropyltriméthoxysilane***

Les silanes sont incorporés dans les films selon la même méthode qu'avec le MTEOS. Le vinyltriéthoxysilane (VTEOS, de formule  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OEt})_3$ ), une fois greffé, offre la possibilité d'effectuer des modifications de la double-liaison *in situ*, suivant des réactions classiques de chimie organique sur les alcènes : bromation, hydroboration... Quant au second silane ( $\text{CF}_3\text{TMOS}$ , de formule  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ), c'est le silane fluoré commercial le plus petit qui soit. L'incorporation d'une fonction fluorée devrait conférer des propriétés hydrophobes et oléophobes aux films, empêchant ainsi toute contamination des pores.



Les résultats expérimentaux sont reportés dans les tableaux suivants.

	MTEOS	VTEOS	CF <sub>3</sub> TMOS
Limite maximale	50%	30%	20%
HR avec 20% de silane	55%	60%	58%

TAB. 3.5 – Limite maximale d’incorporation de divers silanes au-delà de laquelle les structures transitoires ne sont plus formées. Taux d’humidité pendant le dépôt (avec 20% de silane).

Le tableau 3.5 indique que la limite maximale d’incorporation des silanes diminue avec l’augmentation de longueur de la chaîne portée par le silane : les amas de silice saturent plus rapidement, pour une plus faible quantité de silane. Par ailleurs, pour obtenir des films bien structurés, l’hygrométrie pendant le dépôt doit être légèrement supérieure au cas du MTEOS, ce qui s’explique par une plus grande rapidité de condensation pour les deux silanes. Le VTEOS possède en effet une charge partielle sur le silicium plus élevée que celle du MTEOS, ce qui favorise la condensation [34].

Le décalage des domaines de stabilité des phases est à peu près le même pour les différents silanes. Les données sont reportées dans les tableaux 3.6 et 3.7.

CTAB/TEOS	0,12	0,14	0,16	0,18	0,20
30% VTEOS	H3D	Mél	Cub	Cub	H2D
30% MTEOS	H3D	H3D	Cub	Cub	H2D

TAB. 3.6 – Décalage des limites des domaines de stabilité pour les structures préparées avec le VTEOS et le MTEOS.

CTAB/TEOS	0,125	0,14	0,16	0,18	0,20
20% CF <sub>3</sub> TMOS	H3D	Cub	Cub	Mél	H2D
20% MTEOS	H3D	H3D	Cub	Cub	H2D

TAB. 3.7 – Décalage des limites des domaines de stabilité pour les structures préparées avec le CF<sub>3</sub>TMOS et le MTEOS.

#### 3.3.2.5.b. Diméthyl diméthoxysilane (DMDEOS)

Avec le DMDEOS ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OEt)<sub>2</sub>), seule la structure hexagonale 2D est formée, quel que soit le rapport molaire CTAB/TEOS, pour des proportions de DMDEOS aussi faibles que 20%. On obtient le même résultat avec 40% de DMDEOS. Les rapports molaires CTAB/TEOS testés et donnant lieu à cette structure sont CTAB/TEOS compris entre 0,12 et 0,24.

Deux explications peuvent être proposées :

- pour des raisons stériques, le DMDEOS n’a pas pu diffuser au sein des amas. Sa présence en périphérie des amas gêne leur gélification ;
- le DMDEOS est trop hydrophobe pour être situé dans la phase polaire. Il participe donc au cœur des micelles, ce qui conduit à l’obtention de la structure hexagonale 2D, possédant parmi les trois structures la plus faible courbure (valeur du paramètre  $g$  élevée).

### 3.3.2.6. Bilan

Nous avons développé une synthèse de sol hybride, qui se distingue de la co-condensation classique, dans la mesure où les amas synthétisés possèdent la capacité à gélifier rapidement, même lorsque le sol contient de grandes quantités d’organosilane. Des phases transitoires peuvent ainsi être stabilisées, conduisant dans le cas où l’agent structurant utilisé est le CTAB aux structures hexagonale 3D, cubique et hexagonale 2D. Cette synthèse en deux étapes est utilisable à condition que l’organosilane ne soit pas trop volumineux, sinon il ne diffuse pas dans les zones lacunaires des amas de silice.

Dans la littérature, quelques articles mentionnent une synthèse proche de celle présentée ici [3], [30], [31]. Cependant, l’objectif de ces travaux n’est pas d’étudier la synthèse mais de préparer des films hybrides, et les conditions expérimentales sont peu détaillées, alors que nous avons vu qu’elles ont une influence capitale sur la qualité des films obtenus. En particulier, dans ces exemples, l’état d’hydrolyse-condensation de l’organosilane ajouté ne semble pas être maîtrisé, ni le délai entre l’addition du silane au sol de silice et le dépôt. Par conséquent, il n’est pas étonnant de constater que les films décrits dans ces exemples présentent tous une structure qui correspond à une structure du diagramme de phases du tensioactif dans l’eau.

Wong *et al.* ajoutent à un sol de silice de l’eau et un triéthoxysilane portant une chaîne chlorure de propyltriméthylammonium [31]. La proportion de ce groupement rapportée à la quantité totale d’atomes de silicium vaut seulement 5%. Le délai entre l’addition de l’organosilane et le dépôt varie entre 10 et 90 minutes, et n’influence apparemment pas la structuration. La structure obtenue figure dans le diagramme de phases du P123 dans l’eau (structure hexagonale 2D) [39].

Yang *et al.* utilisent quant à eux le triméthylchlorosilane (TMCS) pour stabiliser la constante diélectrique de leurs films [30]. Le rapport molaire TMCS/Si varie entre 2 et 17%, soit un rapport molaire  $\text{CH}_3/\text{Si}$  maximal de 50%. Il n’est pas fait mention du délai entre l’addition du TMCS et le dépôt. Bien qu’aucune étude structurale n’ait été menée rigoureusement, les films semblent présenter la structure hexagonale 2D, qui est à nouveau une phase thermodynamiquement stable (le tensioactif est le P123).

Le dernier exemple est fourni par les travaux de Fan *et al.* qui préparent un sol de silice avant d’y ajouter de l’eau acidifiée et un organosilane [3], [45]. Divers organosilanes et agents structurants ont été utilisés. Dans le cas où ils utilisent 44% d’aminopropyltriméthoxysilane (le

maximum d'organosilane ajouté cité dans l'article), et le Brij-56 comme agent structurant, leurs films présentent une structure cubique. Le Brij-56 est un tensioactif de formule  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}-\text{OH}$ , notée  $\text{C}_{16}\text{EO}_{10}$ . Les tensioactifs de formule  $\text{C}_{16}\text{EO}_8$  et  $\text{C}_{16}\text{EO}_{12}$ , très proches du Brij-56, possèdent dans leur diagramme de phases dans l'eau une structure cubique [46]. Il est donc très probable que la structure préparée avec l'aminopropyltriméthoxysilane dérive de cette phase micellaire, thermodynamiquement stable.

Dans aucun de ces travaux, la synthèse en deux étapes n'a été utilisée pour stabiliser des structures hors équilibre. **L'originalité de notre approche réside dans la compréhension du mécanisme de formation des structures grâce à cette synthèse, ainsi que dans la préparation de diverses mésostructures, dont des structures hors équilibre.** L'étape suivante consiste à préparer des films mésoporeux à partir de ces diverses mésostructures, en éliminant le tensioactif.

### 3.3.3 Films hybrides mésoporeux

Les films à matrice hybride MTEOS-TEOS préparés par la synthèse en deux étapes sont potentiellement intéressants comme couches bas indice hydrophobes. Parmi les structures élaborées, nous nous intéressons uniquement à la structure hexagonale 3D, pour les raisons évoquées dans le chapitre 2 (bon compromis entre robustesse et porosité importante). Les films étudiés ici comportent 40% de MTEOS. Il s'agit d'éliminer le CTAB par une technique douce, afin de préserver les groupements hydrophobes et d'assurer la compatibilité avec les substrats organiques.

#### 3.3.3.1. Techniques d'élimination du tensioactif

Les procédés de dégradation du CTAB par oxydation (traitements UV-ozone et plasma) s'accompagnent simultanément de la dégradation des fonctions méthyle portées par le squelette de silice. Nous avons donc choisi d'éliminer le CTAB par lavage. Celui-ci est précédé d'un traitement thermique consolidant à  $110^\circ\text{C}$  pendant 12h. Le solvant utilisé est l'acétone, dans les mêmes conditions que pour les films de silice (au reflux pendant 2h). Le traitement thermique induit une diminution d'épaisseur minime (1 à 2%).

Le spectre présenté sur la figure 3.31 indique l'élimination complète du CTAB après lavage. Les bandes caractéristiques du greffage par le MTEOS sont visibles : vibration de valence antisymétrique des C-H à  $2978\text{ cm}^{-1}$ , vibration d'élongation symétrique des  $\text{SiCH}_3$  à  $1277\text{ cm}^{-1}$ , et vibration de déformation (rocking) des  $\text{SiCH}_3$  à  $835\text{ cm}^{-1}$ .

Outre la minimisation du retrait pendant le lavage, le traitement thermique consolidant présente l'avantage de fixer le MTEOS aux parois de silice en favorisant les réactions de conden-

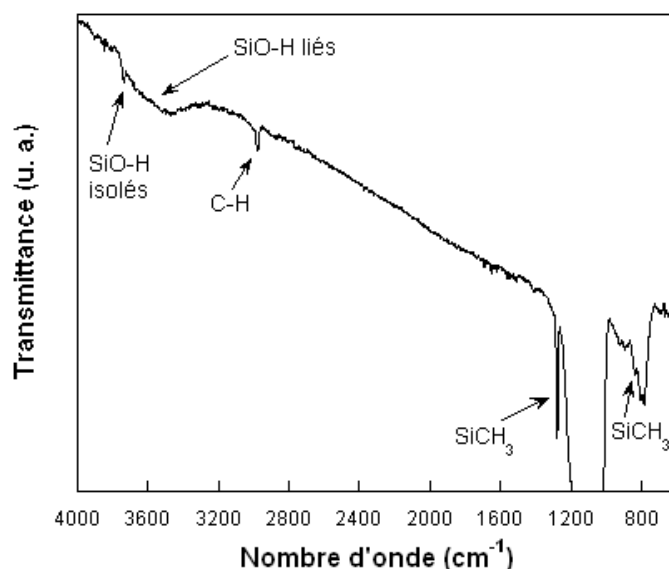


FIG. 3.31 – Spectre infrarouge en transmission d'un film de structure hexagonale 3D, préparé avec 40% de MTEOS, lavé dans l'acétone après traitement thermique à 110°C pendant 12h.

sation. Ceci peut être mis en évidence en comparant le retrait des films et l'aire de la bande des méthyle après lavage, rapportée à l'épaisseur (cf. tableau 3.8).

% MTEOS	0	20	40
Retrait après CT et lavage	5%	/	1-2%
Retrait après lavage sans CT	17%	13%	8%
Aire après CT et lavage (u. a.)	0	/	0,43
Aire après lavage sans CT (u. a.)	0	0,15	0,31

TAB. 3.8 – Retraits des films et aires de la bande à 2978  $\text{cm}^{-1}$ , rapportée à l'épaisseur, après lavage dans l'acétone, précédé ou non d'un traitement thermique consolidant (CT).

Après lavage, l'indice du film préparé avec 40% de MTEOS vaut 1,243. L'indice d'un film avec 20% de MTEOS et ayant subi les mêmes traitements est de 1,260, et 1,273 pour un film sans MTEOS. Cette évolution signale qu'au fur et à mesure que l'on incorpore du MTEOS, la surface est de plus en plus hydrophobe et absorbe de moins en moins d'eau (les différences de retrait sont trop faibles pour expliquer une telle différence d'indice).

Cependant, comme le montre le spectre présenté sur la figure 3.31, la surface comporte des silanols isolés et liés, elle n'est donc pas entièrement hydrophobe. L'accrochage du MTEOS aux amas de silice, étant donné que le MTEOS est un silane trifonctionnel, s'accompagne certes de l'élimination d'un silanol sur la surface de l'amas, mais génère aussi des silanols supplémentaires. Afin de rendre ces films les plus hydrophobes possible, il est donc nécessaire d'opérer un greffage post-synthétique sur les silanols restants.

### 3.3.3.2. Films "mixtes" par greffage post-synthétique

La fonctionnalisation hydrophobe a été réalisée en phase vapeur avec le HMDS, selon le procédé décrit dans la partie sur la fonctionnalisation post-synthétique des films à matrice de silice (partie 3.2.1). Comme le montre la figure 3.32, le greffage fait disparaître une grande quantité de silanols. On voit apparaître les bandes caractéristiques du groupement triméthylsilyle  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , qui sont situées à une position légèrement décalée par rapport aux bandes associées au greffage du MTEOS : vibration de valence antisymétrique des C-H à  $2965\text{ cm}^{-1}$ , vibration d'élongation symétrique des  $\text{SiCH}_3$  à  $1257\text{ cm}^{-1}$ , et vibration de déformation des  $\text{SiCH}_3$  à  $847\text{ cm}^{-1}$ .

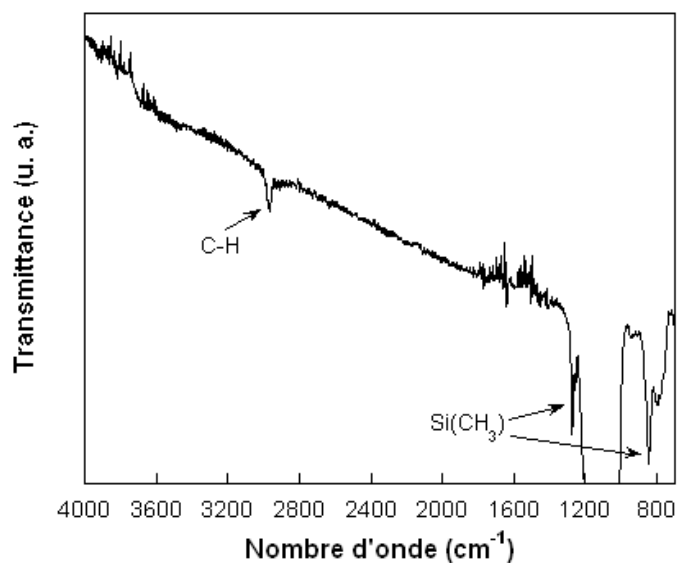


FIG. 3.32 – Spectre infrarouge en transmission d'un film de structure hexagonale 3D, préparé avec 40% de MTEOS, ayant subi différents traitements : séjour à l'étuve à  $110^\circ\text{C}$  pendant 12h, lavage dans l'acétone au reflux pendant 2h et greffage par le HMDS en phase vapeur.

L'indice passe de 1,243 après lavage à 1,295 après greffage du HMDS. La variation d'épaisseur observée n'est pas significative.

### 3.4 Comparaison des différentes voies de fonctionnalisation

Nous avons reporté dans le tableau 3.33 les caractéristiques des différents films hydrophobes, fonctionnalisés avec un groupement méthyle, décrits au cours de ce chapitre : films à matrice de silice post-greffés avec le HMDS (paragraphe 3.2), films à matrice hybride MTEOS-TEOS préparés par la synthèse en deux étapes (paragraphe 3.3.3.1), et films "mixtes" issus du greffage post-synthétique du HMDS sur des structures à matrice MTEOS-TEOS (paragraphe 3.3.3.2). Les caractéristiques qui nous intéressent sont les suivantes :

- quantité de méthyle greffée : celle-ci est évaluée par l'intégration de la bande de vibration d'élongation des méthyle vers  $2970\text{ cm}^{-1}$ . L'aire obtenue est normalisée par l'épaisseur du film. Ces données sont relatives et permettent de comparer les films entre eux, cependant une valeur absolue est donnée par le rapport atomique C/Si dosé par RBS/NRA ;
- angle de contact avec l'eau : c'est une indication du degré d'hydrophobie de la surface externe des films ;
- indice de réfraction : permet d'évaluer les films pour l'application finale souhaitée.

Matrice	Traitement	Aire/e	C/Si	$\theta_{\text{eau}}$	Indice
Silice	TMMOS (extraction-greffage)	1,47	0,68*		1,300
	Lavé greffé HMDS (vap)	1,20	0,56*	66°	1,322
	Calciné Greffé HMDS (vap)	0,69	0,32	69°	1,288
40% MTEOS	Lavé	0,86	0,40	65°	1,243
	Lavé greffé HMDS (vap)	1,74	0,81*	75°	1,295
	Calciné	0,51	0,33	69°	1,228
	Calciné greffé HMDS (vap)	1,49	0,69*	78°	1,280

FIG. 3.33 – Bilan comparatif des différents films hydrophobes synthétisés au cours de cette étude : aire de la bande de vibration d'élongation des méthyle à  $2977\text{ et/ou }2968\text{ cm}^{-1}$ , rapportée à l'épaisseur du film ; rapport atomique C/Si (l'astérisque signifie que le rapport a été calculé à partir de l'aire) ; angle de contact avec l'eau ; indice de réfraction. Les traitements à basse température ont lieu après consolidation thermique à  $110^{\circ}\text{C}$  pendant 12h, les lavages sont effectués dans l'acétone.

La première série d'échantillons (films à matrice de silice) a déjà été commentée dans le paragraphe 3.2.3 : l'effet de l'état de surface avant greffage est clairement mis en évidence, les techniques douces comme le lavage permettent d'incorporer environ 1,7 fois plus de méthyle que si le greffage a lieu après la calcination. Lorsque le greffage et la solubilisation sont simultanés, le taux de couverture est encore amélioré, probablement parce que les silanols ont pu être activés par catalyse basique.

Lorsque le greffage du HMDS est effectué sur un film à matrice hybride, dont le CTAB a été éliminé par lavage, la quantité de méthyle supplémentaire ajoutée est plus faible que si le greffage est effectué sur un film à matrice de silice (C/Si passe de 0,40 à 0,81 au lieu de 0 à 0,56). Il est probable que la matrice hybride contienne un peu moins de silanols à greffer et/ou que l'accès du HMDS à la microporosité soit moins facile (nous avons en effet vu que les micropores sont moins accessibles aux molécules d'éthanol).

Un film préparé avec 40% de MTEOS possède moins de fonctions méthyle qu'un film de silice greffé par le TMMOS. Cependant, le film à matrice MTEOS-TEOS comporte des silanols qui peuvent être greffés par le HMDS, augmentant ainsi la proportion de méthyle. Compte tenu de la forte porosité du film préparé avec 40% de MTEOS et de la quantité de silanols présents, le greffage du HMDS permet d'obtenir un film mixte, mieux fonctionnalisé que le film à matrice de silice (le film mixte comporte environ 1,2 fois plus de méthyle). Parmi tous les films hybrides synthétisés au cours de ce travail, ce dernier est celui qui possède le plus de fonctions méthyle.

La valeur de l'angle de contact avec l'eau augmente avec la quantité de groupements méthyle greffés et l'état de condensation du réseau. C'est ce qui explique que certains films comportant des quantités de méthyle différentes ont le même angle de contact (par exemple deux films à matrice de silice, greffés avec le HMDS, l'un lavé et l'autre greffé). Les valeurs les plus élevées sont obtenues pour des films préparés par la synthèse en deux étapes (75 et 78°).

La valeur de l'indice dépend du nombre de méthyle greffés, du retrait subi par les structures, et de la quantité d'eau susceptible de s'adsorber en surface (cas des films lavés). La différence entre le greffage post-synthétique sur un film à matrice de silice et la synthèse en deux étapes est clairement illustrée sur le cas des films calcinés. Ces deux types de films possèdent un nombre de fonctions hydrophobes proche, et des états de condensation similaires, mais les indices sont très différents : le film de silice a un indice beaucoup plus élevé que le film avec 40% de MTEOS (1,288 contre 1,228). Ceci s'explique par une différence de porosité, illustrée par la figure 3.34 (sur cette figure, le film issu de la synthèse en deux étapes a été préparé avec 50% de MTEOS).

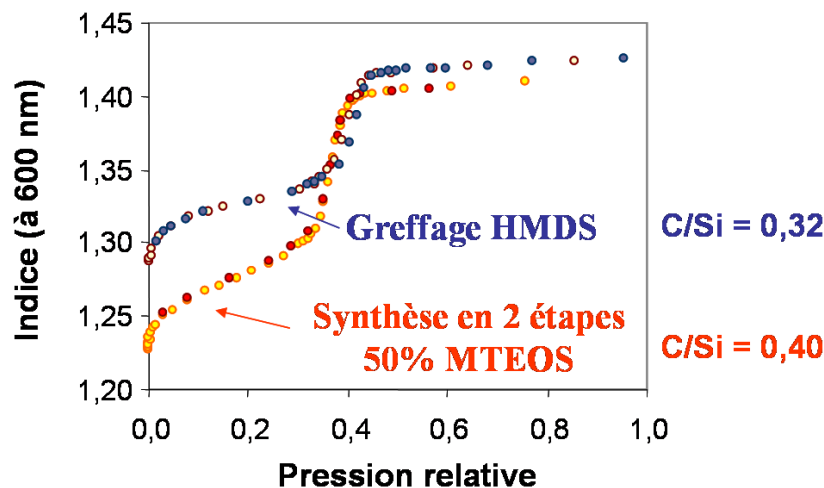


FIG. 3.34 – Isothermes d’adsorption d’éthanol sur des films de structure hexagonale 3D : en bleu, film à matrice de silice calciné à 450°C, puis greffé par le HMDS en phase vapeur ; en rouge, film à matrice 50% de MTEOS, préparé par la synthèse en deux étapes, calciné à 400°C.

Pour ces deux films, les volumes poreux sont très différents : environ 40% pour le film obtenu par greffage post-synthétique contre 50% pour l’autre film. Le principal changement est une modification de la microporosité : **le greffage post-synthétique avec le HMDS fait disparaître une majorité des micropores, tandis que la synthèse en deux étapes permet d’incorporer une quantité similaire de méthyle au sein des murs sans induire la disparition des micropores. Cette synthèse permet donc d’obtenir des films hydrophobes possédant un indice beaucoup plus bas.**

A l’issue de ce travail, les films les plus hydrophobes possible, et obtenus par des procédés à basse température, sont les suivants :

- un film à matrice de silice, lavé dans l’acétone et greffé par le HMDS, d’indice 1,322 ;
- un film à matrice de silice, greffé par le TMMOS en même temps que le CTAB a été solubilisé : son indice vaut 1,300 ;
- un film à matrice comportant 40% de MTEOS, lavé dans l’acétone puis greffé par le HMDS, d’indice 1,295.

Ces valeurs d’indice de réfraction sont compatibles avec l’utilisation de ces couches en tant que couches bas indice entrant dans la composition des anti-reflets. Auparavant, nous allons vérifier que la fonctionnalisation hydrophobe remplit son rôle de stabilisation de l’indice en évitant l’adsorption d’eau dans les films. Ceci fait l’objet du début du chapitre suivant, consacré à l’utilisation des couches mésoporeuses hydrophobes pour l’élaboration d’un anti-reflets.



## 3.5 Conclusion

Dans l'optique de préparer des couches bas indice destinées à entrer dans la composition d'un anti-reflets, notre objectif au cours de ce chapitre a été de préparer une couche mésoporeuse de structure hexagonale 3D la mieux organisée et comportant le plus de fonctions hydrophobes possible. Nous nous sommes principalement intéressés à la fonctionnalisation avec un groupement méthyle. Différentes synthèses ont été étudiées.

Une première voie consiste à introduire au sein du film structuré déjà formé un silane capable de réagir sur les groupements silanols. L'efficacité de ce greffage post-synthétique dépend grandement de l'état de surface du film (nombre et nature des silanols) et de la taille du silane introduit (problème de diffusion du silane dans la microporosité). Cette voie de synthèse conduit à la disparition d'une partie importante des micropores (densification des parois), ce qui se traduit par une augmentation d'indice.

Contrairement au greffage post-synthétique, la synthèse directe ne permet pas d'obtenir aisément des films présentant la structure hexagonale 3D. En effet, l'utilisation d'un sol MTEOS-TEOS obtenu par co-condensation conduit à des amas dont la morphologie ne permet jamais de cimenter des structures hors équilibre bien organisées (comme la structure hexagonale 3D). Nous avons donc mis au point une synthèse originale, qui exploite la faculté de gélification rapide des amas de silice, et grâce à laquelle les structures transitoires comme la structure hexagonale 3D peuvent être préparées. Ces structures comportent jusqu'à 50% de MTEOS, leurs paramètres cristallins et leur morphologie poreuse sont similaires à ceux des structures à base de silice. Ceci montre qu'il est possible d'ajouter des méthyle dans une structure sans nécessairement la densifier. Toutefois, cette synthèse n'est utilisable qu'avec des silanes de taille restreinte.

Les méthodes d'élimination du tensioactif présentées au chapitre 2 sont transposables à ces films hybrides, sauf les techniques impliquant une dégradation des fonctions organiques. Nous avons ainsi obtenu des films mésoporeux structurés hydrophobes par solubilisation du CTAB dans l'acétone. L'hydrophobie de ces films peut être augmentée en effectuant un greffage post-synthétique, nous obtenons ainsi les films comportant le plus de fonctions méthyle et possédant l'indice le plus bas, parmi tous ceux synthétisés dans ce chapitre. Ces couches semblent donc les plus intéressantes pour la préparation de couches bas indice. L'utilisation de ces couches est décrite en détail dans le prochain chapitre.

## Bibliographie

- [1] M. H. Lim, C. F. Blanford, and A. Stein, "Synthesis of ordered microporous silicates with organosulfur surface groups and their applications as solid acid catalysts," *Chem. Mater.*, vol. 10, no. 2, pp. 467–470, 1998.
- [2] M. Etienne, B. Lebau, and A. Walcarius, "Organically-modified mesoporous silica spheres with MCM-41 architecture," *New. J. Chem.*, vol. 26, pp. 384–386, 2002.
- [3] H. Fan, Y. Lu, A. Stump, S. T. Reed, T. Baer, R. Schunk, V. Perez-Luna, G. P. Lopez, and C. J. Brinker, "Rapid prototyping of patterned functional nanostructures," *Nature*, vol. 405, pp. 56–60, 2000.
- [4] L. Nicole, C. Boissière, D. Grosso, P. Hesemann, J. Moreau, and C. Sanchez, "Advanced selective optical sensors based on periodically organized mesoporous hybrid silica thin films," *Chem. Commun.*, pp. 2312–2313, 2004.
- [5] R. Anwander, I. Nagl, M. Widenmeyer, G. Engelhardt, O. Groeger, C. Palm, and T. Röser, "Surface characterization and functionalization of MCM-41 silicas via silazane silylation," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 15, pp. 3532–3544, 2000.
- [6] H. Yang, G. Zhang, X. Hong, and Y. Zhu, "Silylation of mesoporous silica MCM-41 with the mixture of chloropropyltrichlorosilane and methyltrichlorosilane : combination of adjustable grafting density and improved hydrothermal stability," *Micropor. Mesopor. Mater.*, vol. 68, pp. 119–125, 2004.
- [7] B. Lindlar, M. Lüchinger, A. Röthlisberger, M. Haouas, G. Pirngruber, A. Kogelbauer, and R. Prins, "Chemical modification of high-quality large-pore M41S materials," *J. Mater. Chem.*, vol. 12, no. 3, pp. 528–533, 2002.
- [8] A. Stein, B. J. Melde, and R. C. Schroden, "Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates-nanoscope reactors coming of age," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 19, pp. 1403–1419, 2000.
- [9] A. Sayari and S. Hamoudi, "Periodic mesoporous silica-based organic-inorganic nanocomposite materials," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 10, pp. 3151–3168, 2001.
- [10] X. Feng, G. E. Fryxell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, and K. M. Kemner, "Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports," *Science*, vol. 276, pp. 923–926, 1997.
- [11] V. Antochshuk and M. Jaroniec, "Simultaneous modification of mesopores and extraction of template molecules from MCM-41 with trialkylchlorosilanes," *Chem. Commun.*, vol. 23, pp. 2373–2374, 1999.
- [12] S. Baskaran, J. Liu, K. Domansky, N. Kohler, X. Li, C. Coyle, G. E. Fryxell, S. Thevuthasan, and R. E. Williford, "Low dielectric constant mesoporous silica films through molecularly templated synthesis," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 4, pp. 291–294, 2000.
- [13] H. Fan, H. R. Bentley, K. R. Kathan, P. Clem, Y. Lu, and C. J. Brinker, "Self-assembled aerogel-like low-dielectric constant films," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 285, pp. 79–83, 2001.

- [14] C. Jacquiod, J.-M. Berquier, L. Teyssedre, and M.-J. Azzopardi *Glazing with a functional, especially hydrophobic, mesoporous coating*, Patent no US 2002/0034627 A1, March 21, 2002.
- [15] N. Petkov, S. Mintova, B. Jean, T. Metzger, and T. Bein, "Functionalized cubic mesostructured silica films," *Mat. Sci. Engineer. C*, vol. 23, no. 6-8, pp. 827–831, 2003.
- [16] S. Yang, Y. Horibe, C.-H. Chen, P. Mirau, T. Tatry, P. Evans, J. Grazul, and E. M. Dufresne, "Ordered hydrophobic organosilicates templated by block copolymers," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 12, pp. 5173–5178, 2002.
- [17] K. Yu, B. Smarsly, and C. J. Brinker, "Self-assembly and characterization of mesostructured silica films with a 3D arrangement of isolated spherical mesopores," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 13, no. 1, pp. 47–52, 2003.
- [18] B. Smarsly, G. Xomeritakis, K. Yu, N. Liu, H. Fan, R. A. Assink, C. A. Drewien, W. Ruland, and C. J. Brinker, "Microstructural characterization of polystyrene-block-poly(ethylene oxide)-templated silica films with cubic-ordered spherical mesopores," *Langmuir*, vol. 19, no. 18, pp. 7295–7301, 2003.
- [19] O. Dag, C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, M. J. MacLachlan, H. Grondy, N. Coombs, and G. A. Ozin, "Oriented periodic mesoporous organosilica film with organic functionality inside the channel walls," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 213–217, 2001.
- [20] Y. Lu, H. Fan, N. Doke, D. A. Loy, R. A. Assink, D. A. LaVan, and C. J. Brinker, "Evaporation-induced self-assembly of hybrid bridged silsesquioxane film and particulate mesophases with integral organic functionality," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 22, pp. 5258–5261, 2000.
- [21] L. Nicole, C. Boissière, D. Grosso, A. Quach, and C. Sanchez, "Mesostructured hybrid organic-inorganic thin films," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, pp. 3598–3627, 2005.
- [22] A. R. Balkenende, F. K. de Theije, and J. C. K. Kriege, "Controlling dielectric and optical properties of ordered mesoporous organosilicate films," *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 2, pp. 139–143, 2003.
- [23] F. K. de Theije, A. R. Balkenende, M. A. Verheijen, M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, and Y. Furukawa, "Structural characterization of mesoporous organosilica films for ultralow-k dielectrics," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 18, pp. 4280–4289, 2003.
- [24] F. Cagnol, D. Grosso, and C. Sanchez, "A general one-pot process leading to highly functionalized ordered mesoporous silica films," *Chem. Commun.*, vol. 15, pp. 1742–1743, 2004.
- [25] N. Liu, R. A. Assink, and C. J. Brinker, "Synthesis and characterization of highly ordered mesoporous thin films with -COOH terminated pore surfaces," *Chem. Commun.*, vol. 3, pp. 370–371, 2003.
- [26] A. Gibaud, J.-F. Bardeau, M. Dutreilh-Colas, M. Bellour, V. V. Balasubramanian, A. Robert, A. Mehdi, C. Reyé, and R. J. Corriu, "Influence of functional organic groups on the structure of CTAB-templated organosilica thin films," *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 12, pp. 1854–1860, 2004.

- [27] J.-I. Jung, J. Y. Bae, and B.-S. Bae, "Characterization and mesostructure control of mesoporous fluorinated organosilicate films," *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 13, pp. 1988–1994, 2004.
- [28] B. Alonso, A. R. Balkenende, P.-A. Albouy, H. Amenitsch, M.-N. Rager, and F. Babonneau, "Hybrid 3D ordered mesoporous thin films made from organosiloxane precursors," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 26, no. 1-3, pp. 587–591, 2003.
- [29] S. Tanaka, J. Kaihara, N. Nishiyama, Y. Oku, Y. Egashira, and K. Ueyama, "Incorporation of organic groups within the channel wall of spin-on mesostructured silica films by a vapor infiltration technique," *Langmuir*, vol. 20, no. 9, pp. 3780–3784, 2004.
- [30] C.-M. Yang, A.-T. Cho, F.-M. Pan, T.-G. Tsai, and K. J. Chao, "Spin-on mesoporous silica films with ultralow dielectric constants, ordered pore structures, and hydrophobic surfaces," *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 14, pp. 1099–1102, 2001.
- [31] E. M. Wong, M. A. Markowitz, S. B. Qadri, S. L. Golledge, D. G. Castner, and B. P. Gaber, "Preparation of quaternary ammonium organosilane functionalized mesoporous thin films," *Langmuir*, vol. 18, no. 4, pp. 972–974, 2002.
- [32] M. H. Lim and A. Stein, "Comparative studies of grafting and direct syntheses of inorganic-organic hybrid mesoporous materials," *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 11, pp. 3285–3295, 1999.
- [33] T. Yokoi, H. Yoshitake, and T. Tatsumi, "Synthesis of amino-functionalized MCM-41 via direct co-condensation and post-synthesis grafting methods using mono-, di and tri-amino-organosiloxanes," *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 6, pp. 951–957, 2004.
- [34] L. Malier, F. Devreux, F. Chaput, and J.-P. Boilot, *Chemical processing of advanced materials. Chap. 6 : Silicon-29 nuclear magnetic resonance of sol-gel transformation in first steps and after gel time*. Wiley, 1992.
- [35] F. Devreux, J.-P. Boilot, F. Chaput, and A. Lecomte, "Sol-gel condensation of rapidly hydrolyzed silicon alkoxides : a joint  $^{29}\text{Si}$  NMR and small-angle X-ray scattering study," *Phys. Rev. A*, vol. 41, no. 12, pp. 6901–6909, 1990.
- [36] M. J. van Bommel, T. N. M. Bernards, and A. H. Boonstra, "The influence of the addition of alkyl-substituted ethoxysilane on the hydrolysis-condensation process of TEOS," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 128, no. 3, pp. 231–242, 1991.
- [37] P. Falcaro, S. Costacurta, G. Mattei, H. Amenitsch, A. Marcelli, M. C. Guidi, M. Piccinini, A. Nucara, L. Malfatti, T. Kidchob, and P. Innocenzi, "Highly ordered "defect-free" self-assembled hybrid films with a tetragonal mesostructure," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 11, pp. 3838–3846, 2005.
- [38] P. Innocenzi, L. Malfatti, T. Kidchob, P. Falcaro, M. C. Guidi, M. Piccinini, and A. Marcelli, "Kinetics of polycondensation reactions during self-assembly of mesostructured films studied by in situ infrared spectroscopy," *Chem. Commun.*, vol. 18, pp. 2384–2386, 2005.

- [39] G. Wanka, H. Hoffmann, and W. Ulbricht, "Phase diagrams and aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-poly(oxyethylene) triblock copolymers in aqueous solutions," *Macromolecules*, vol. 27, no. 15, pp. 4145–4159, 1994.
- [40] J. C. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Acad. Press, 1990.
- [41] S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, C. Jacquiod, and J.-P. Boilot, "Phase diagram for mesoporous CTAB-silica films prepared under dynamic conditions," *J. Mater. Chem.*, vol. 13, pp. 404–409, 2003.
- [42] S. Besson, "Films organisés de silice mésoporeuse : synthèse, caractérisation structurale et utilisation pour la croissance de nanoparticules," *Thèse de Doctorat de l'Ecole Polytechnique*, 2002.
- [43] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 24, pp. 6024–6036, 1998.
- [44] J.-M. Berquier, P. Nael, J. Jupille, and C. Jacquiod, "Infrared evidence for Hofmann reaction during calcination of surfactant-templated silica films and analysis of the resulting surface sites," *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, vol. 19, pp. 83–87, 2000.
- [45] H. Fan, S. Reed, T. Baer, R. Schunk, G. P. Lopez, and C. J. Brinker, "Hierarchically structured functional porous silica and composite produced by evaporation-induced self-assembly," *Microp. Mesop. Mater.*, vol. 44-45, pp. 625–637, 2001.
- [46] D. J. Mitchell, G. J. T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, and M. P. McDonald, "Phase behaviour of polyoxyethylene surfactants with water. Mesophase structures and partial miscibility (cloud points)," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, vol. 79, pp. 975–1000, 1983.



## Chapitre 4

# Utilisation d'une couche mésoporeuse hydrophobe pour l'élaboration d'un anti-reflets

Nous disposons à présent de différentes voies d'élaboration de couches mésoporeuses ordonnées hydrophobes, à bas indice de réfraction. Ces films sont préparés selon des procédés compatibles avec les substrats ophtalmiques organiques. Dans un premier temps, nous allons évaluer la stabilité de leur indice de réfraction, ce qui nous permettra de choisir les films à utiliser par la suite pour constituer un anti-reflets élaboré par voie sol-gel.

Afin de comprendre les exigences que doivent satisfaire les couches constituant les anti-reflets, à la fois en termes de propriétés optiques et de sollicitations mécaniques, nous décrirons la composition d'un verre ophtalmique dans son ensemble. Nous exposerons ensuite les résultats obtenus avec nos couches mésoporeuses, en les comparant à deux systèmes de référence : un anti-reflets préparé par le procédé sol-gel et un anti-reflets déposé par voie physique.





## 4.1 Sélection de la couche mésoporeuse bas indice hydrophobe

Le chapitre 3 nous a permis d'élaborer trois types de films mésoporeux ordonnés hydrophobes (à basse température) :

- des films à matrice de silice, lavés dans l'acétone et greffés par le HMDS, d'indice 1,322 ;
- des films à matrice de silice, greffés par le TMMOS en même temps que le CTAB a été solubilisé : leur indice vaut 1,300 ;
- des films à matrice comportant 40% de MTEOS, lavés dans l'acétone puis greffés par le HMDS, d'indice 1,295.

Nous nous sommes intéressés au cas des films à matrice de silice et MTEOS-TEOS, post-greffés par le HMDS.

### 4.1.1 Stabilité de l'indice

Les films sont laissés à l'ambiante et leur indice est mesuré en fonction du temps. L'évolution est reportée sur la figure 4.1. Nous avons également reporté sur cette figure les données obtenues sur les films calcinés et sur les films non greffés par le HMDS.

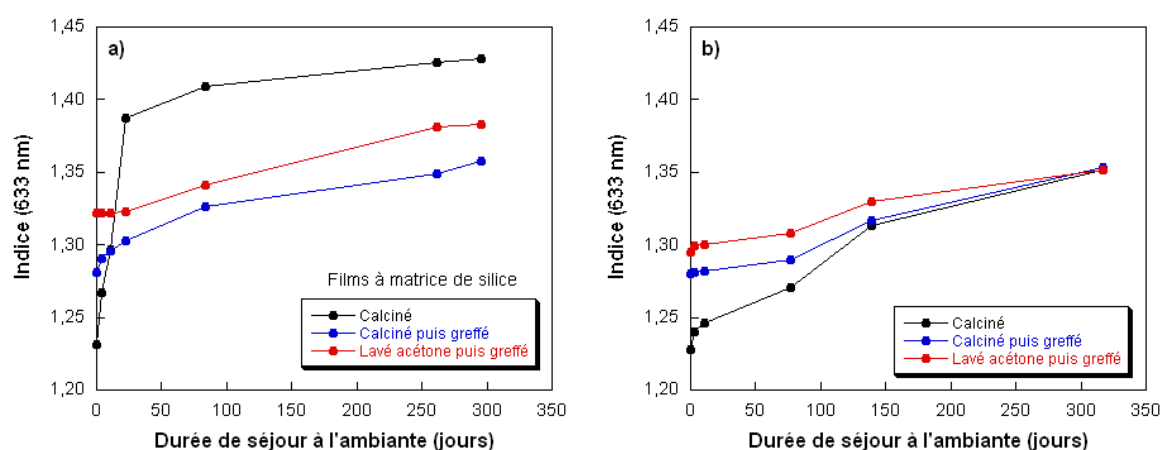


FIG. 4.1 – Evolution de l'indice de films mésoporeux de structure hexagonale 3D, en fonction du temps de conservation à l'ambiante. **a)** Films à matrice de silice. **b)** Films à matrice MTEOS-TEOS préparés avec 40% de MTEOS.

Dans le cas des films à matrice de silice, nous avons vu au chapitre 2 (paragraphe 2.3.1) que la forte montée d'indice initiale est due à l'adsorption d'eau (l'eau condense dans les micropores). L'évolution plus lente observée par la suite provient de l'introduction de contaminants organiques. La stabilisation d'indice apportée par les traitements hydrophobes est évidente : la forte montée initiale d'indice disparaît. La fonctionnalisation hydrophobe remplit donc son rôle en évitant vraisemblablement la condensation de l'eau dans les micropores. Ainsi, dans un

premier temps, les films post-traités évoluent beaucoup moins. Le film post-traité après calcination évolue un peu plus que celui élaboré à basse température, peut-être du fait d'une plus faible teneur en groupements méthyle (on en a greffé environ 1,7 fois moins après calcination qu'après solubilisation dans l'acétone). Les films à matrice MTEOS-TEOS ne subissent pas non plus d'évolution initiale rapide. Le film non post-traité par le HMDS subit la plus forte augmentation, probablement parce qu'il possède le moins de fonctions méthyle. Cependant, contrairement au cas de la figure 4.1.a, l'indice de ce film reste inférieur au cours du temps à celui des films post-traités (car il n'y a pas eu cette forte dérive initiale).

Par la suite, au-delà d'une vingtaine de jours, les vitesses d'évolution sont à peu près similaires pour tous les films. L'augmentation d'indice correspond à l'adsorption de molécules organiques. On pourrait s'attendre à ce que la meilleure affinité de ces molécules pour les films rendus hydrophobes soit responsable d'une plus forte augmentation d'indice par rapport au film de silice. Cet effet est peut-être contrebalancé par un degré d'accessibilité inférieur de la surface interne du film. Par exemple, nous avons vu au chapitre 3 (paragraphe 3.2.1) que l'éthanol diffuse moins bien au sein des micropores d'un film mésoporeux greffé par le HMDS que dans un film mésoporeux de silice non greffé. L'évolution qui semble la plus rapide est obtenue pour des films à matrice MTEOS-TEOS calcinés : ceux-ci sont probablement les films hydrophobes les plus "ouverts".

Dans la littérature, les travaux sur la stabilisation chimique des films mésoporeux portent quasiment exclusivement sur l'évolution de la constante diélectrique. Ces travaux montrent que les traitements hydrophobes permettent une stabilisation efficace de la constante diélectrique, mais son évolution est rarement observée au-delà de plus de quelques jours [1], [2]. Yu *et al.* élaborent des films à partir du mélange d'un sol de TEOS et d'un sol de MTEOS [1]. Le dépôt est suivi d'un traitement HMDS, après quoi les films sont calcinés. La courbe d'évolution de la constante diélectrique présente la même allure que celle que nous avons observée dans le cas des films calcinés puis greffés par le HMDS : après une augmentation initiale sensible (sur 5 jours), probablement due à l'introduction d'eau, l'évolution ralentit.

Yang *et al.* montrent quant à eux une courbe d'évolution très lente (sur 22 jours), semblable à celle que nous avons observée dans le cas d'un film de silice post-traité avec le HMDS après lavage dans l'acétone [2]. Les films qu'ils ont préparés sont des films mixtes (dépôt d'un sol hydrophobe puis greffage post-synthétique), ayant subi des traitements thermiques très poussés : après calcination à 400°C, les films subissent un traitement déshydroxylant ( $H_2/N_2$  à 400°C), le greffage du HMDS à 150°C, et enfin un second traitement déshydroxylant.

**Nous sommes donc parvenus à limiter l'évolution de l'indice des films en utilisant uni-**

quement des traitements à basse température. Le greffage post-synthétique du HMDS est toujours nécessaire pour stabiliser les films.

Parmi les films hydrophobes synthétisés à basse température, les films mixtes (matrice MTEOS-TEOS puis greffage du HMDS) semblent les plus intéressants. En effet, ils possèdent les indices de départ les plus bas et leur évolution est modérée, leur indice reste donc le plus bas à long terme. Par la suite, nous nous intéresserons donc uniquement à ces films.

#### 4.1.2 Origine de la dérive d'indice

La figure 4.2 montre le contenu des films mixtes élaborés à basse température conservés à l'ambiante pendant 200 jours. La bande large des silanols liés ne croît pas de façon significative, ce qui indique que de tels films n'absorbent pas d'eau. En revanche, des bandes apparaissent entre 2850 et 2925  $\text{cm}^{-1}$  ; elles sont caractéristiques des vibrations d'élongation symétrique et anti-symétrique des liaisons C-H, ce qui témoigne de la présence d'espèces organiques.

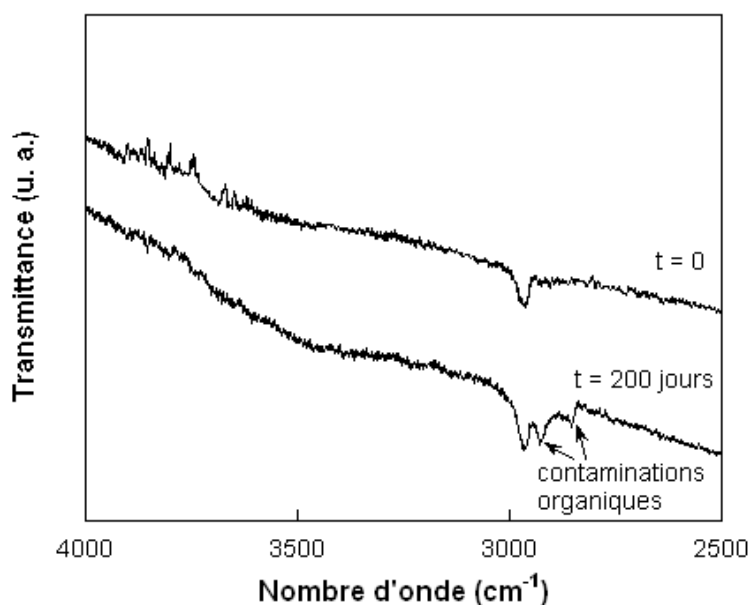


FIG. 4.2 – Spectres infrarouge en transmission d'un film mixte élaboré à basse température, montrant l'évolution du contenu chimique du film en fonction du temps de séjour à l'ambiante.

Un tel film est donc suffisamment hydrophobe pour empêcher l'adsorption de l'eau. **La variation d'indice observée provient essentiellement de l'adsorption de molécules organiques.**

### 4.1.3 Solutions envisagées permettant une limitation supplémentaire de l'évolution de l'indice

Afin de limiter l'évolution de l'indice, une première solution consiste à déposer une couche anti-salissure en surface du mésoporeux. Cette couche, à la fois hydrophobe et oléophobe, peut éventuellement éviter l'introduction de molécules organiques. Nous avons donc déposé une fine couche de silane portant une chaîne fluorée en surface du mésoporeux (voir chapitre 2, paragraphe 2.3.3). La valeur de l'angle de contact avec l'eau après dépôt indique que le silane est resté en surface du mésoporeux (au moins partiellement). L'évolution de l'indice de ces films, conservés à l'ambiante, est mesurée de la même façon que pour le film non recouvert par la couche anti-salissure (*cf.* figure 4.3).

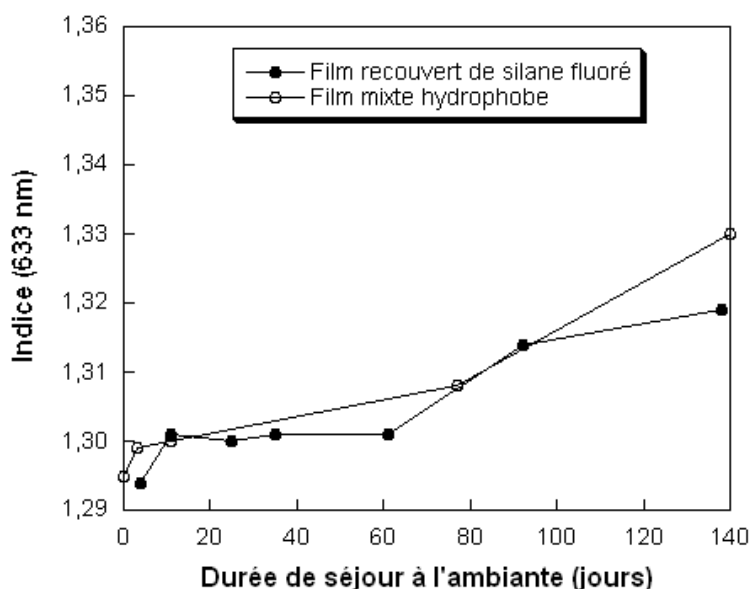


FIG. 4.3 – Evolution de l'indice de films mésoporeux hydrophobes, recouverts ou non d'une couche de silane fluoré.

L'effet de la couche fluorée n'est pas très important. Au bout de 140 jours, l'écart d'indice n'est que de 0,01 unités. Les films ont donc été eux aussi contaminés.

La stabilisation chimique de la surface des mésoporeux doit pouvoir être améliorée par une fonctionnalisation à la fois hydrophobe et oléophobe *au sein* du film. Le greffage de silanes portant une chaîne fluorée semble donc intéressant. Le greffage en phase liquide du 3,3,3-trifluoropropyldiméthylchlorosilane, de formule  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ , semble optimal dans la mesure où l'on n'observe plus de silanols en fin de réaction (voir chapitre 3, section 3.2.2). Cependant, le film n'est pas assez hydrophobe pour modérer l'augmentation d'indice. Une indication de la faible hydrophobie du film est donnée par la valeur de l'angle de contact avec

l'eau, qui vaut  $76^\circ$ , ce qui est proche des  $75^\circ$  obtenus avec le film mixte. Il faudrait donc greffer des silanes portant une chaîne fluorée plus longue.

Or, nous avons constaté dans le chapitre 3 (paragraphe 3.2.2) que le greffage post-synthétique d'un silane à longue chaîne se heurte à un problème d'accessibilité du silane vers les silanols à greffer. Ainsi le greffage de l'octyldiméthylchlorosilane, de formule  $C_8H_{17}Si(CH_3)_2Cl$  ne permet pas d'atteindre un taux de couverture de 100%. Le film ainsi obtenu n'est malheureusement pas suffisamment hydrophobe pour empêcher l'eau de s'adsorber sur les silanols restants. Le spectre infrarouge de la figure 4.4 montre clairement l'évolution du contenu de ce film : l'eau parvient à s'introduire dans le film de façon significative, comme le montre la croissance des bandes associées aux silanols liés, vers  $3400$  et  $960\text{ cm}^{-1}$ .

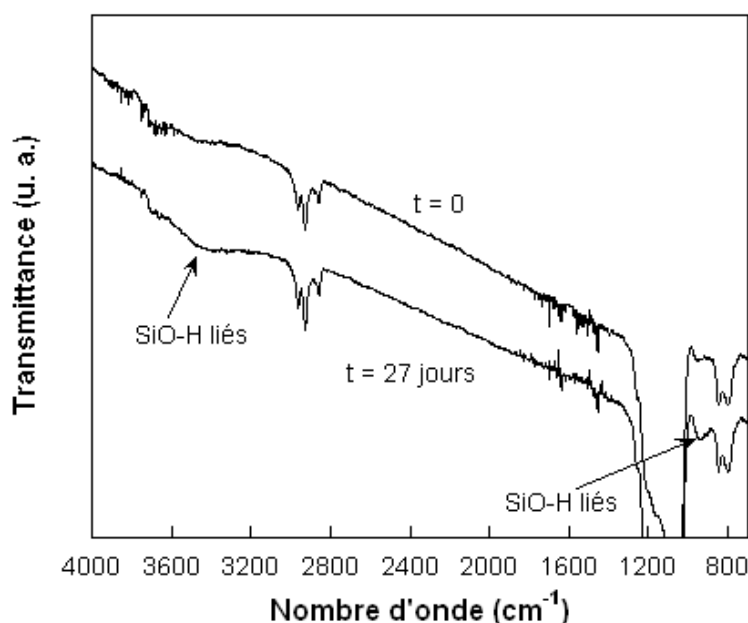


FIG. 4.4 – Spectres infrarouge en transmission, montrant l'évolution du contenu chimique d'un film partiellement greffé par l'octyldiméthylchlorosilane, conservé à l'ambiante pendant 27 jours.

**Compte tenu de ces observations, il semble que la stabilisation complète des films nécessite l'obtention de taux de couverture les plus élevés possibles, avec des fonctions à la fois hydrophobes et oléophobes.** Le greffage de silanes portant des chaînes de longueurs différentes devrait être une solution intéressante à ce problème.

Les contaminants organiques qui se sont introduits au sein des couches mésoporeuses sont éliminables par solubilisation dans un solvant. Ainsi, un film mixte protégé par la couche anti-salissure déposée en surface du mésoporeux est régénéré après séjour dans le dichlorométhane à froid pendant 30 minutes. L'indice de la couche passe de 1,319 après contamination à 1,290

après lavage, ce qui est proche de l'indice initial du film, avant toute évolution (1,294). Les spectres infrarouge présentés sur la figure 4.5 montrent l'élimination des molécules organiques caractérisées par les bandes entre 2850 et 2925  $\text{cm}^{-1}$ .

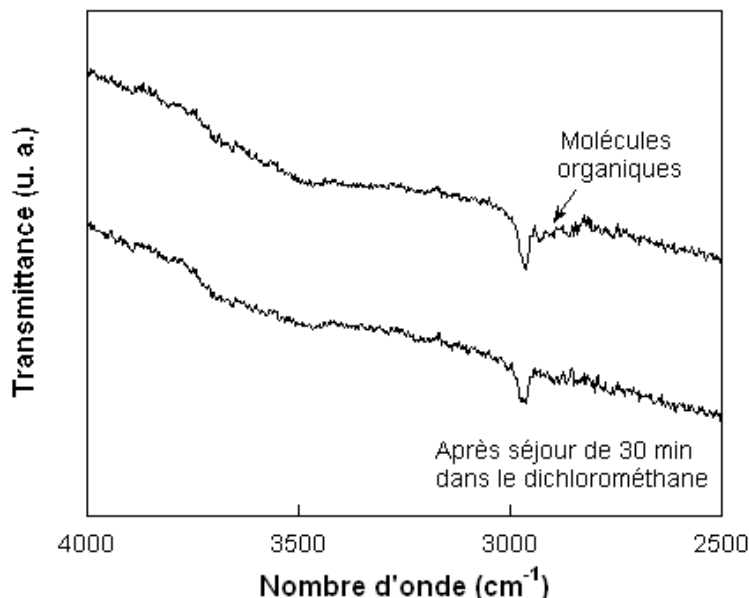


FIG. 4.5 – Spectres infrarouge en transmission, montrant la régénération des couches hydrophobes contaminées par des molécules organiques, grâce à un lavage dans le dichlorométhane pendant 30 minutes.

**Ceci montre que la présence de contaminants organiques au sein des films cause des effets de nature réversible, contrairement au cas des molécules d'eau** (qui modifient le réseau de silice en hydrolysant les ponts siloxane). Il s'agit donc de limiter au mieux la diffusion des espèces contaminantes dans ces structures. Différentes voies seraient à explorer :

- greffage de silanes fluorés portant des chaînes de longueur différentes afin d'obtenir un taux de couverture de 100% ;
- dépôt de couches protectrices en surface externe plus épaisses et/ou plus denses que la fine couche utilisée ici.

Nous avons cependant cherché à estimer le potentiel des couches mésoporeuses pour l'élaboration d'un anti-reflets. Avant de présenter la composition de l'anti-reflets préparé, une description de l'empilement ophtalmique entier s'avère nécessaire afin de comprendre les contraintes imposées aux couches constituant les revêtements anti-reflets.

## 4.2 Composition d'un verre ophtalmique

Un verre ophtalmique est un empilement complexe de couches destinées à remplir des fonctions bien définies. Le *substrat* assure la fonction correctrice de la vue et sert de support à différents traitements. Historiquement constitué de verre minéral, le substrat est de nos jours le plus souvent un polymère organique. Les verres ophtalmiques élaborés à partir de polymères organiques présentent en effet l'avantage d'être plus légers, plus minces, et plus plats que le verre minéral. En revanche, ces substrats sont moins résistants à la rayure, ce qui nécessite le dépôt d'un *verniss anti-abrasion*. Entre le substrat et ce vernis, on peut trouver une couche qui remplit le rôle de primaire d'adhérence et d'anti-chocs.

Le traitement anti-reflets est situé en surface du verre. Son rôle est d'atténuer les réflexions à l'interface entre le verre ophtalmique (d'indice compris entre 1,50 et 1,67) et l'air. Ces réflexions peuvent gêner la vue et sont à l'origine d'une perte de l'intensité lumineuse transmise au porteur.

Le dépôt des salissures sur le verre est limité par la présence d'un revêtement hydrophobe et oléophobe. Il s'agit d'une couche fluorée de quelques nanomètres. Compte-tenu de sa faible épaisseur, sa présence est sans effet optique sur le traitement anti-reflets.

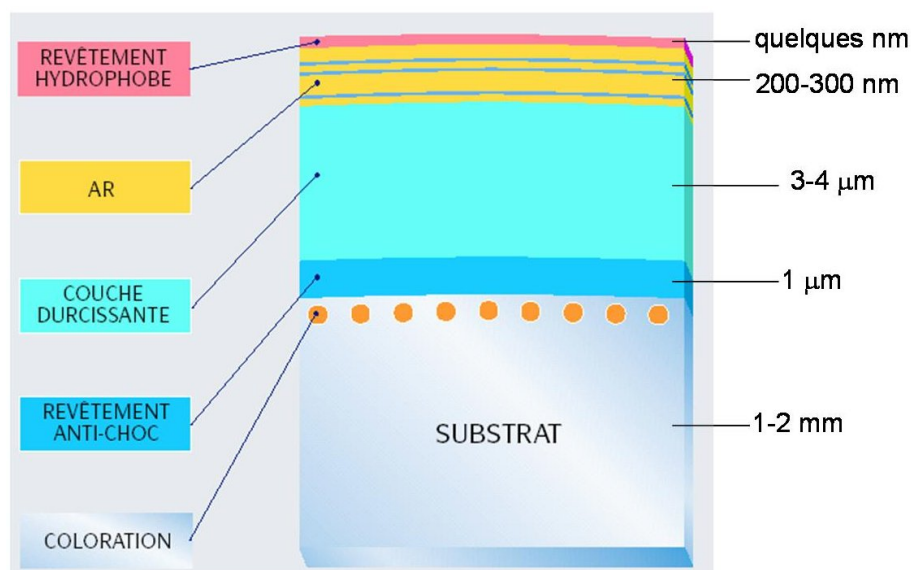


FIG. 4.6 – Composition d'un verre ophtalmique, d'après <http://essilor-front1.heb.fr.colt.net/data/elt/03-04-01/traitements.pdf>.

Actuellement, le traitement anti-reflets est constitué de couches d'oxydes, déposées par évaporation sous vide. Il s'agit d'un *anti-reflets interférentiel* : les épaisseurs et indices des couches sont ajustés de telle sorte que les réflexions successives à chaque interface produisent des interférences destructives (annulation de l'intensité du reflet). Typiquement, on réalise des empilements de couples de couches haut indice (HI) et bas indice (BI). L'efficacité de l'anti-reflets

augmente avec le contraste d'indice entre les couches et le nombre de couches déposées. L'anti-reflets interférentiel le plus simple est un bicouche HI/BI. Les matériaux entrant le plus couramment dans la composition de ces anti-reflets déposés sous vide sont la silice et la zircone, d'indices respectifs 1,46 et 2,1-2,2.

L'atténuation produite par les interférences destructives générées par l'empilement anti-reflets est d'efficacité variable selon la longueur d'onde du spectre visible. L'anti-reflets présente donc une coloration résiduelle. En pratique, les épaisseurs et indices des couches sont choisis de telle sorte que l'impression visuelle donnée par cette coloration varie le moins possible avec des modifications d'indice et d'épaisseur légères.

Pour caractériser l'anti-reflets, la réflexion de la face traitée est mesurée par un spectrophotomètre, entre 380 et 780 nm. Le coefficient de réflexion moyen sur tout le spectre est noté  $R_m$ . On tiendra compte de la sensibilité de l'œil en calculant le coefficient  $R_v$  (coefficient de réflexion pondéré par la courbe de sensibilité oculaire, maximale à 555 nm). La coloration résiduelle de l'anti-reflets est caractérisée par la teinte  $h$  (ou *hue*, en degrés) et la saturation  $C^*$  (ou *chroma*).

De façon générale, il existe d'autres types d'anti-reflets. Le plus simple est constitué d'une seule couche, il s'agit d'une *lame quart d'onde*. Son indice  $n$  est égal à la racine carrée des indices séparant les deux milieux. Ceci permet que les rayons réfléchis à l'interface air/film et film/substrat aient les mêmes amplitudes. Il suffit alors de choisir l'épaisseur de la couche égale à  $\lambda/4n$  pour que les ondes réfléchies soient en opposition de phase, annulant ainsi tout reflet pour la longueur d'onde  $\lambda$  choisie. Un tel anti-reflets n'est donc efficace que sur une partie du spectre. De plus, pour placer une lame quart d'onde entre le vernis d'indice 1,50 et l'air, il faudrait déposer une couche d'indice  $n$  égal à 1,22, ce qui n'est pas réalisable avec un matériau dense.

Une autre solution consiste à utiliser une couche dont l'indice varie continûment entre l'indice de l'air et l'indice du vernis (*couche à gradient d'indice*). Ce type de solution est difficile à caractériser et à mettre en œuvre.

Compte tenu de la localisation du traitement anti-reflets au sein de l'empilement, ces couches subissent d'importantes sollicitations mécaniques. Lors du nettoyage des verres, la pression locale d'un grain de poussière (le plus souvent de la silice) impose une contrainte à l'empilement ophtalmique. Sous l'effet de cette contrainte, le substrat se déforme. Le substrat étant le matériau le plus déformable de l'empilement (polymère organique), il impose la déformation que vont subir les revêtements dont il est recouvert. Lorsque le substrat impose des flexions de grande amplitude, au-delà de la limite de résistance à la rupture des couches d'oxydes, celles-ci "craquent" en créant un sillon à la surface de la lentille. Cet effet est amplifié par la visibilité



des rayures, dont le fond est beaucoup plus brillant que la surface de l'anti-reflets.

La caractérisation des performances optiques d'un anti-reflets doit donc s'accompagner d'une évaluation de la résistance à l'abrasion du verre ophtalmique dans son ensemble. Nous commencerons par exposer la caractérisation optique de l'anti-reflets préparé.

### 4.3 Performances optiques de l'anti-reflets à bas indice mésoporeux

A notre connaissance, très peu d'études ont décrit la mise en œuvre pratique d'une couche mésoporeuse pour la préparation d'un anti-reflets [3]. La plupart des couches bas indice pour les anti-reflets élaborés par voie sol-gel sont constituées de dépôts de silice colloïdale ou de couches poreuses obtenues par attaque chimique sélective, ce qui nécessite des traitements assez agressifs (voir notamment l'article de revue [4]). De plus, dans la majorité des cas, les couches subissent des traitements thermiques incompatibles avec les substrats organiques ophtalmiques.

#### 4.3.1 Composition de l'anti-reflets

L'anti-reflets préparé est un anti-reflets interférentiel HI/BI. Le haut indice est une couche sol-gel d'indice 1,75, déposée sur un substrat organique recouvert d'un vernis anti-abrasion. La couche mésoporeuse bas indice est déposée sur la couche haut indice. Son indice vaut 1,295. Les épaisseurs des couches HI et BI valent respectivement 135-140 nm et environ 120 nm.

Ce bicouche anti-reflets est comparé aux deux systèmes suivants (dépôtés sur le même type de substrat recouvert du vernis anti-abrasion) :

- un bicouche HI/BI constitué de la même couche HI (d'indice 1,75) et d'une couche BI d'indice 1,43 élaborée par voie sol-gel ;
- un système HI/BI/HI/BI constitué de couches de silice et zircone déposées par évaporation sous vide.

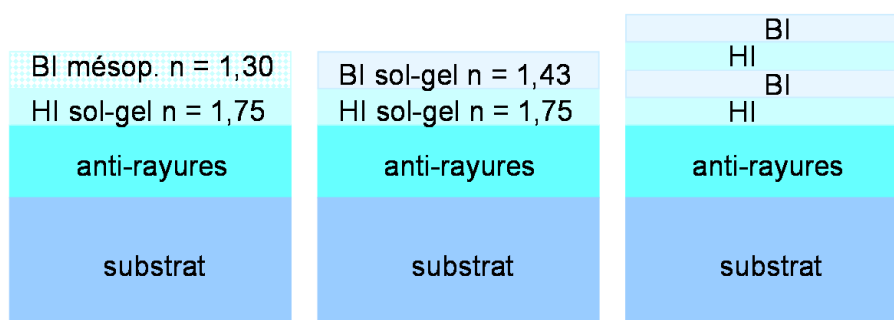


FIG. 4.7 – Description des différents empilements anti-reflets comparés au cours de cette étude.

Ces empilements permettent de comparer des matériaux ayant des comportements mécaniques assez différents (couches sol-gel poreuse ou non, par rapport à une couche d'oxyde déposée sous vide).

### 4.3.2 Efficacité

Le spectre de réflexion du bicouche à bas indice mésoporeux est présenté sur la figure 4.8. Le spectre a l'allure caractéristique "en W" attendue pour un tel empilement interférentiel.

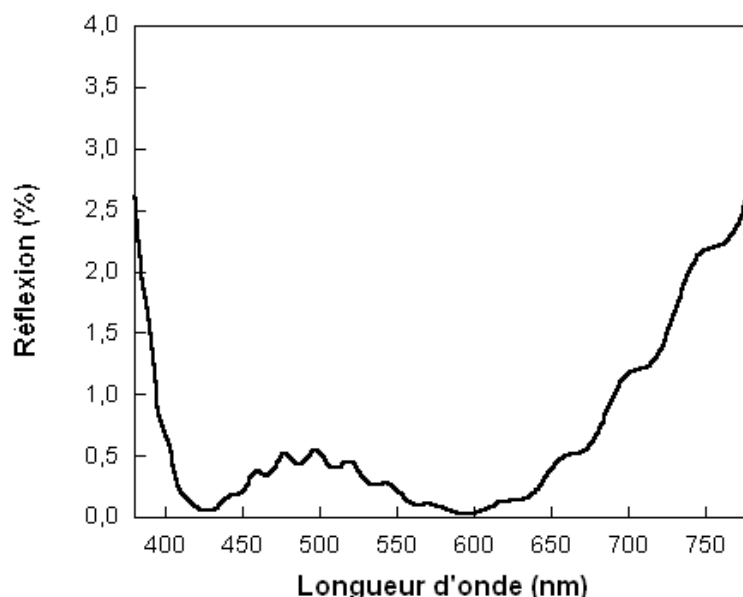


FIG. 4.8 – Spectre de réflexion de la face traitée par le bicouche à bas indice mésoporeux.

Pour une interface séparant deux milieux d'indices  $n_1$  et  $n_2$ , le coefficient de réflexion est  $\left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}\right)^2$ , soit 4% pour la face vernie non traitée. La présence de l'anti-reflets diminue le coefficient de réflexion à moins de 0,5% sur la majeure partie du spectre visible. Les coefficients de réflexion moyen et pondéré par la sensibilité de l'œil sont reportés dans le tableau 4.1. Les performances des deux autres systèmes précédemment présentés y figurent également pour comparaison.

Empilement	$R_{moy}$ (%)	$R_{vis}$ (%)	$h$ (°)	$C^*$
<b>Bicouche avec mésoporeux</b>	<b>0,32</b>	<b>0,24</b>	188	3,4
4 couches sous vide	0,70	0,63	127	6,5
Bicouche sol-gel	1,20	1,30	200	16

TAB. 4.1 – Caractéristiques de réflexion et colorimétriques du bicouche à bas indice mésoporeux, en comparaison avec un bicouche sol-gel et un anti-reflets constitué de 4 couches déposées par évaporation sous vide.

**Le bicouche à bas indice mésoporeux est un anti-reflets extrêmement efficace** : à nombre de couches constant, le passage d'un BI d'indice 1,43 à un BI mésoporeux d'indice environ 1,30 permet de diminuer nettement le coefficient de réflexion. De plus, l'efficacité de ce bicouche est

meilleure que celle de l'anti-reflets multicouche, il y a donc également un gain en termes de nombres de couches à déposer afin d'atteindre un coefficient de réflexion donné.

### 4.3.3 Stabilité

Les verres traités par le revêtement anti-reflets sont laissés à l'ambiante et le spectre de réflexion est mesuré au cours du temps. Les spectres obtenus sont reportés sur la figure 4.9 et les caractéristiques correspondantes dans le tableau 4.2.

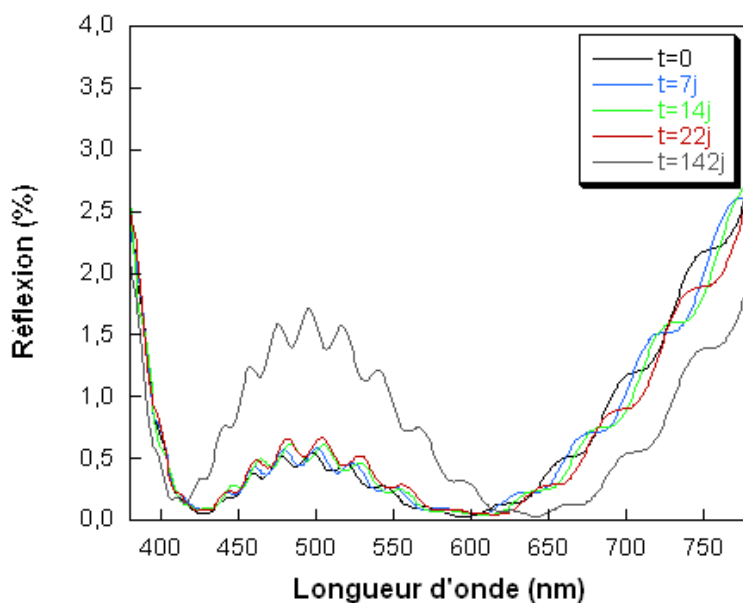


FIG. 4.9 – Evolution dans le temps des performances optiques du bicouche à bas indice mésoporeux. Le verre est conservé à l'air ambiant.

Empilement	$R_{moy}$ (%)	$R_{vis}$ (%)	$h$ (°)	C*	indice du BI
t=0	0,32	0,24	188	3,4	1,295
t=7j	0,32	0,24	189	3,4	
t=14j	0,33	0,26	190	4,0	1,300
t=22j	0,34	0,29	187	4,8	
t=45j	0,36	0,33	187	5,7	
t=142j	0,59	0,71	187	12,0	1,330
4 couches sous vide	0,70	0,63	127	6,5	
Bicouche sol-gel	1,20	1,30	200	16	

TAB. 4.2 – Caractéristiques colorimétriques et de réflexion du bicouche à bas indice mésoporeux, en fonction du temps (conservation à l'air ambiant).

On assiste à une diminution progressive de l'efficacité de l'anti-reflets, liée à l'augmentation d'indice du mésoporeux sur le long terme. Nous avons en effet constaté que le traitement

hydrophobe permet d'éviter la condensation d'eau au sein des films mais pas la contamination par des molécules organiques. En ce qui concerne l'anti-reflets, cette évolution d'indice n'est apparente qu'au bout d'environ un mois, lorsque l'indice du mésoporeux a augmenté de plus de 0,01 unités. Cependant, des variations de quelques millièmes sont détectables au niveau du coefficient de réflexion. Au bout de 142 jours, les performances de l'anti-reflets sont nettement diminuées mais restent supérieures à celles du bicouche sol-gel et deviennent comparables à celles du multicouche.

**L'amélioration apportée en termes de stabilité d'indice par le traitement hydrophobe de la couche mésoporeuse est très visible sur les propriétés de réflexion de l'empilement anti-reflets.** Si l'on dépose sur la couche haut indice un film mésoporeux de silice non rendu hydrophobe, l'échelle de temps d'évolution du spectre de réflexion n'est que de quelques heures, contre plusieurs semaines dans le cas où la couche est hydrophobe. Le tableau 4.3 indique les coefficients de réflexion associés à un bicouche pour lequel le bas indice est un mésoporeux de silice dont le tensioactif a été éliminé par lavage dans l'éthanol (indice et épaisseur finals respectifs de 1,29 et 116 nm).

Empilement	$R_{moy}$ (%)	$R_{vis}$ (%)	$h$ (°)	$C^*$
t=0	0,40	0,46	158	6,1
Après 60h dans le silicagel	0,72	1,03	152	13,7
Après 60h à l'air ambiant	1,49	2,17	141	16,1
4 couches sous vide	0,70	0,63	127	6,5
Bicouche sol-gel	1,20	1,30	200	16

TAB. 4.3 – Caractéristiques colorimétriques et de réflexion du bicouche à bas indice mésoporeux non traité hydrophobe, en fonction du temps (conservation à l'air ambiant).

Le traitement hydrophobe permet donc d'éviter une détérioration rapide des performances optiques de l'empilement anti-reflets. Le traitement des couches mésoporeuses avec des silanes fluorés devrait permettre une stabilisation complète de l'anti-reflets.

## 4.4 Résistance mécanique de l'empilement optique

Dans cette partie, plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser les propriétés mécaniques des couches mésoporeuses. La nanoindentation permet notamment de déterminer le module d'Young et la dureté des couches, ce qui renseigne sur leur comportement au sein de l'anti-reflets lors de la sollicitation mécanique de l'empilement optique complet. En effet, la résistance à l'abrasion d'un verre optique est bonne dès que les couches qui constituent l'anti-reflets possèdent une dureté et une élongation à la rupture importantes. Une dureté élevée indique une bonne résistance à l'enfoncement d'un grain de poussière, et une élongation à la rupture importante permet à la couche de subir les déformations du substrat sans qu'il y ait rupture. Une élongation à la rupture importante est souvent reliée à un module d'Young faible.

La résistance à l'abrasion de l'empilement anti-reflets dans son ensemble est ensuite évaluée grâce à une sollicitation mécanique de type rayure et à des tests empiriques.

### 4.4.1 Propriétés mécaniques intrinsèques des couches mésoporeuses

#### 4.4.1.1 Détermination du module d'Young et de la dureté par nanoindentation

La nanoindentation est une technique de caractérisation des propriétés mécaniques des couches minces. Elle permet d'accéder à leur module d'Young et à leur dureté (voir annexe 4 pour plus de détails). Des films mésoporeux de silice de structure hexagonale 3D ayant subi différents traitements ont été étudiés. Les résultats sont reportés dans le tableau 4.10. Les valeurs figurant dans ce tableau résultent d'une moyenne sur 40 indentations.

Une première remarque concerne la reproductibilité des mesures. Nous avons constaté que les mesures effectuées sur des films dont la surface n'était pas stabilisée par une fonctionnalisation hydrophobe montrent une très grande variabilité, qui peut atteindre 50%. Par exemple, pour le film dont le CTAB a été éliminé par lavage dans l'acétone, les valeurs de module d'Young mesurées sur un intervalle de temps de 5 jours oscillent entre 10 et 16,5 GPa. Les valeurs reportées dans le tableau résultent alors d'une moyenne de 5 mesures ou correspondent aux dernières valeurs mesurées si celles-ci se sont stabilisées. A l'inverse, les films stabilisés par le greffage du HMDS ne présentent pas cette variabilité de propriétés mécaniques. La variabilité observée provient donc certainement de l'hydrophilie de la couche, sensible à l'humidité ambiante.

L'effet de l'humidité ambiante sur le module d'Young a déjà été mis en évidence et exploité par Li *et al* : ceux-ci exposent pendant quelques minutes leurs films mésoporeux de silice calcinés à des atmosphères contrôlées en humidité, ce qui permet d'améliorer leur module d'Young [5]. Des expositions à des atmosphères plus humides conduisent à la rupture des films. La variabilité observée sur nos mesures provient peut-être d'une modification de l'état de condensation des films due à l'humidité ambiante.

Nature du film	E (GPa)	H (MPa)
Brut	7	600
Après 110°C 12h	10	650
Après 110°C 12h Et lavage acétone	12,7	1050
Après 110°C 12h, Lavage acétone Et greffage HMDS	9	780
Après calcination (450°C) Et séjour d'un mois dans le silicagel	19	1700
Après calcination (450°C) Et séjour de 19 mois à l'air	11,5	1150
Après calcination (450°C) Greffage du HMDS Et séjour de 19 mois à l'air	13	1250
Vernis sol-gel standard	6	500
Silice amorphe (massive)	71,6	8350

FIG. 4.10 – Module d'Young et dureté de films mésostructurés et mésoporeux (structure hexagonale 3D, matrice de silice) mesurés par nanoindentation. Les valeurs pour un vernis sol-gel standard (anti-abrasion) et la silice amorphe sont également reportées.

D'après les données figurant dans le tableau 4.10, le module d'Young et la dureté des films croissent avec l'état de condensation et diminuent avec l'âge des films. Ceci est certainement lié à l'hydrolyse progressive des ponts siloxanes et/ou à l'introduction de molécules organiques (le caractère organique d'un matériau lui confère en général un module d'Young et une dureté faibles). On ne remarque pas d'effet notable de la présence du tensioactif. Les valeurs obtenues dans le tableau 4.10 sont à peu près dans la gamme des valeurs mentionnées dans la littérature pour le module d'Young et la dureté de films mésoporeux de silice calcinés (entre 2 et 17 GPa) [6]-[8].

Par rapport à la silice amorphe dense, il existe une dégradation très nette des valeurs de module et dureté. Les modèles de comportement de matériaux cellulaires attribuent cette dégradation principalement au volume poreux présent au sein de la matrice. Fan *et al.* ont constaté que l'augmentation de la porosité de 40 à 90% fait baisser le module d'Young et la dureté de 13 GPa et 700 MPa à 3 GPa et 200 MPa, pour des films mésoporeux de silice calcinés à 600°C et traités par le HMDS [9]. D'après les modèles utilisés pour les matériaux cellulaires, le mo-

dule d'Young varie comme  $E = E_{silice} (\rho/\rho_{silice})^m$ , où  $m$  est un exposant compris entre 2 et 3. Ce type de loi de puissance a été mis en évidence expérimentalement sur des films mésoporeux, avec différentes valeurs de  $m$  selon la nature du tensioactif utilisé [10]. Cependant, il semble que la porosité totale ne permette pas de prédire à elle-seule le module d'Young des films, des paramètres tels que le rapport de l'épaisseur des murs sur le diamètre des mésopores semblent également jouer [10]. Il est probable que la présence de micropores au sein des murs modifie également les propriétés mécaniques de ces structures.

Bien que très poreux, le film rendu hydrophobe par greffage du HMDS après lavage dans l'acétone possède un module d'Young et une dureté supérieurs à ceux d'un vernis sol-gel standard (9 GPa et 780 MPa contre 6 GPa et 500 MPa). La composition du vernis est probablement à l'origine de cette différence : en effet, la présence d'organosilanes à longue chaîne, en conférant un caractère organique à la couche, diminue certainement le module d'Young et la dureté.

**En résumé, les mesures de nanoindentation ont montré qu'un film mésoporeux hydrophobe élaboré à basse température (matrice de silice, greffage post-synthétique avec le HMDS) possède un module d'Young et une dureté non négligeables, supérieurs à ceux d'un vernis sol-gel standard.** Ces valeurs augmentent avec le taux de condensation de la couche et diminuent lorsque la porosité et le caractère organique de la matrice croissent.

#### 4.4.1.2. Détermination du module d'Young par porosimétrie ellipsométrique

Les expériences de porosimétrie ellipsométrique réalisées au Laboratoire d'Optique des Solides (voir annexe 3) permettent, outre la caractérisation de la porosité des films mésoporeux, d'accéder à leur module d'Young. Au cours d'une expérience d'adsorption-désorption, l'adsorbat condense dans les mésopores à une pression relative inférieure à la pression de vapeur de l'adsorbat. Lors de la désorption, la pression décroît, il se forme un ménisque à l'interface liquide-vapeur et le film subit une contraction associée au travail des forces capillaires sur les parois des mésopores (cf. figure 4.11.a). Cette contraction étant réversible, il s'agit d'une déformation élastique. Relier les contraintes capillaires à la déformation du film (variation d'épaisseur) permet de calculer le module d'Young de la couche [11].

La variation d'épaisseur, une fois exprimée en fonction de la pression relative, est telle que :

$$d = d_0 (1 + RT/v_L E \ln(P/P_0))$$

avec :

- $d_0$  l'épaisseur initiale du film (lorsque l'adsorbat a condensé dans les mésopores)
- $R$  la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
- $T$  la température



–  $v_L$  le volume molaire du liquide.

La modélisation de la courbe expérimentale décrivant la variation d'épaisseur en fonction de  $\ln(P/P_0)$  permet d'accéder à  $d_0$  et au module d'Young  $E$ . La seule donnée nécessaire au calcul du module d'Young à partir des données de porosimétrie ellipsométrique est le volume molaire du liquide condensé (58,39 cm<sup>3</sup>/mol pour l'éthanol).

La figure 4.11 montre un exemple d'ajustement de l'équation ci-dessus sur la variation d'épaisseur, lors de la désorption d'éthanol dans un film mésoporeux MTEOS-TEOS calciné (50% de MTEOS).

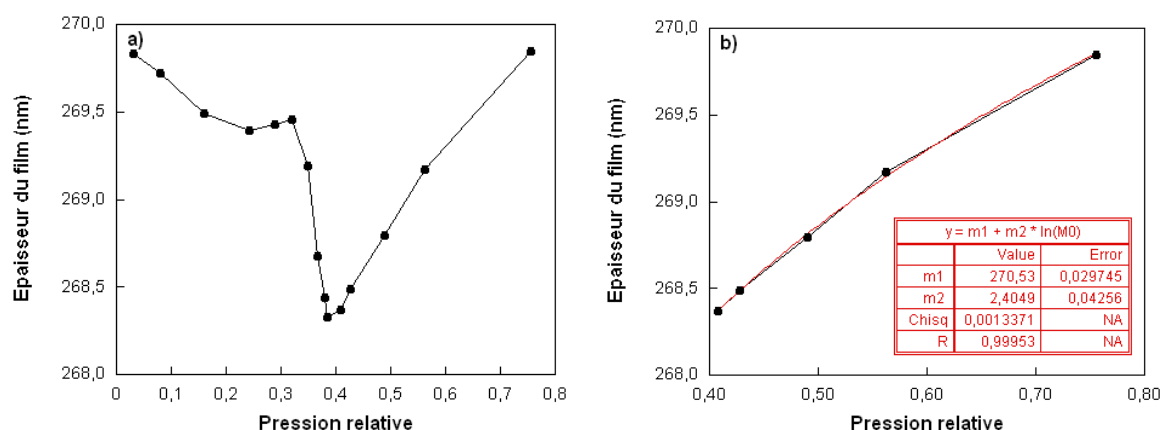


FIG. 4.11 – Variation de l'épaisseur d'un film MTEOS-TEOS préparé avec 50% de MTEOS, et calciné à 400°C, au cours de la désorption d'éthanol. **a)** Variation d'épaisseur lors de la désorption complète (la pression relative revient à zéro). **b)** Ajustement de l'équation sur la courbe expérimentale.

Les valeurs mesurées pour différents types de films sont reportées dans le tableau 4.4. Ces données montrent une décroissance du module d'Young lorsque le caractère organique du film augmente, ce qui est en accord avec la tendance habituelle.

Type de film mésoporeux	Silice calciné à 450°C	Silice + HMDS calciné à 450°C	20% MTEOS calciné à 400°C	50% MTEOS calciné à 400°C
Module d'Young	10,9 GPa	9 GPa	5,4 GPa	4,8 GPa

TAB. 4.4 – Modules d'Young pour différents films mésoporeux (de structure hexagonale 3D) calcinés, obtenus par analyse de la contraction du film pendant la désorption d'éthanol, au cours des expériences de porosimétrie ellipsométrique.

Par ailleurs, la valeur obtenue pour le module d'Young du film mésoporeux de silice calciné est environ deux fois plus faible que celle mesurée par nanoindentation (10,9 contre 19 GPa). Ceci provient certainement du fait que la nanoindentation est une technique destructive de mesure, contrairement à la porosimétrie ellipsométrique. La spectroscopie d'ondes acoustiques de

surface, une autre technique non destructive, donne également des valeurs 2 à 3 fois moins élevées que la nanoindentation, pour des films mésoporeux de silice calcinés et traités par le HMDS [12].

La nanoindentation est une technique destructive car la mesure du module d'Young et de la dureté sont effectuées au début du déchargement, une fois que la pointe s'est enfoncée dans la couche. Or, compte tenu de la loi de comportement de la silice, il est certain que l'enfoncement de la pointe s'est accompagnée d'une densification partielle de la couche, par rupture des parois sollicitées. Ainsi, Craven *et al.* ont montré sur des films calcinés, élaborés selon le même procédé que celui que nous utilisons, l'image de l'empreinte de l'indenteur dans la couche mésoporeuse [8]. Le module d'Young mesuré doit donc correspondre à celui de la silice mésoporeuse partiellement densifiée. Comme le module d'Young croît lorsque la porosité diminue, il est cohérent d'obtenir une valeur supérieure par nanoindentation.

#### 4.4.1.3. Conclusion

Les valeurs de module d'Young et de dureté obtenues par nanoindentation sont donc probablement surestimées par rapport aux couches mésoporeuses restées intègres (non densifiées).

Finalement, nous ne disposons pas des valeurs exactes de module d'Young et de dureté pour les films hydrophobes qui nous intéressent pour l'élaboration d'un anti-reflets (films mésoporeux MTEOS-TEOS greffés par le HMDS). Néanmoins, nous avons pu constater que **le comportement mécanique des films mésoporeux est tout à fait acceptable compte tenu de leur forte porosité. Du fait de leur caractère inorganique plus marqué que les vernis anti-abrasion, ces couches semblent posséder un caractère "fragile"**. Différents travaux portant sur des poudres mésoporeuses de silice calcinées ont confirmé le comportement fragile de ce type de structure : le domaine élastique est peu étendu, puis il y a rupture du matériau à un seuil très inférieur à celui de la silice dense [13], [14]. On devrait donc observer une rupture du film mésoporeux lors de la sollicitation en rayure.

#### 4.4.2 Résistance à la rayure de l'empilement ophtalmique traité par l'anti-reflets

La résistance à la rayure est évaluée en appliquant sur un empilement ophtalmique une charge constante (250 mN) à l'aide d'une pointe diamantée (de 15  $\mu\text{m}$  de diamètre). Dans ces conditions, la déformation se propage jusqu'au substrat. Le test mesure la capacité de ces couches à épouser les déformations imposées par le substrat. L'observation au microscope optique de la morphologie des rayures et de la fréquence d'apparition des défauts permet d'attribuer une note aux verres (*cf.* figure 4.12).

La couche mésoporeuse étudiée est un film MTEOS-TEOS comportant 40% de MTEOS, lavé dans l'acétone et greffé par le HMDS. Afin d'étudier l'effet de la porosité sur le comportement des couches mésoporeuses, une couche sans tensioactif a été déposée et traitée dans les mêmes conditions.

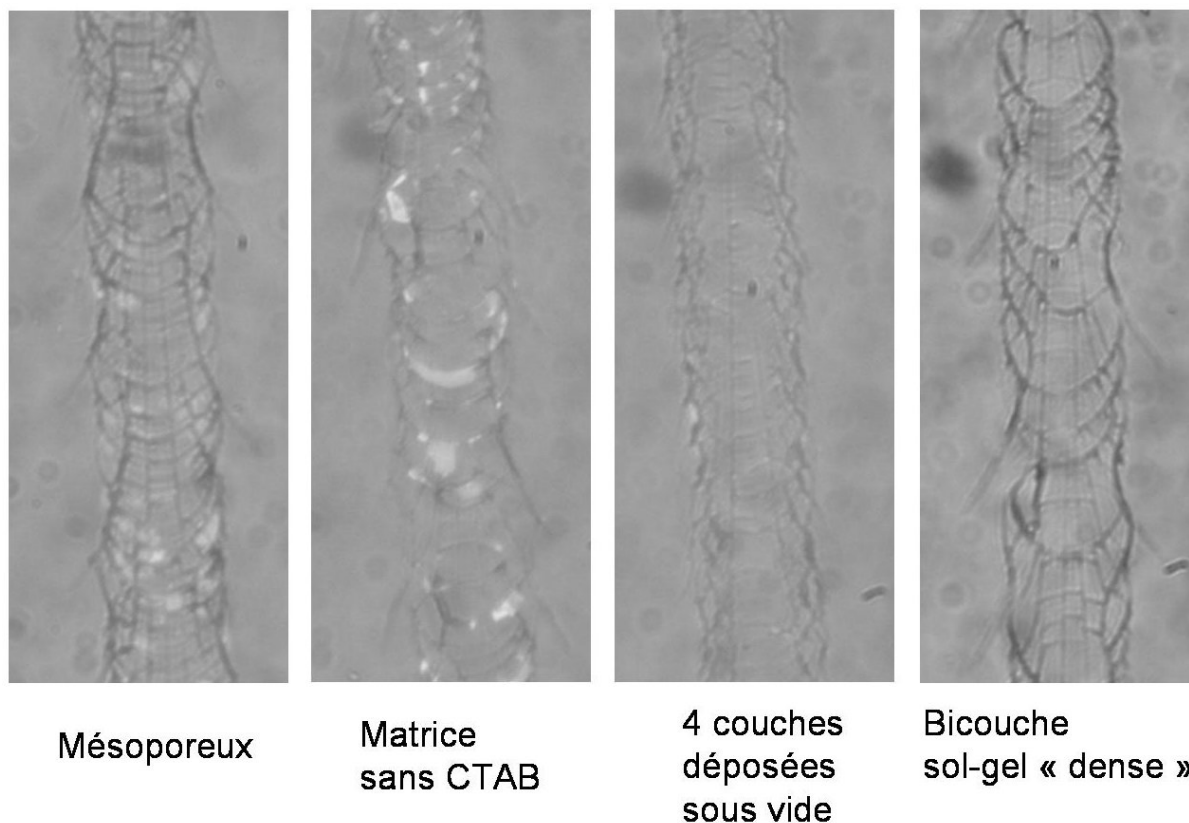


FIG. 4.12 – Rayures effectuées avec une pointe diamantée de 15  $\mu\text{m}$  de diamètre, observées au microscope optique.

Les stries indiquent la rupture d'au moins une couche de l'anti-reflets. Elles sont présentes dans tous les cas étudiés. Dans le cas du film mésoporeux et de la matrice déposée sans tensioactif, on assiste à un décollement partiel des couches de l'anti-reflets : ce décollement est associé à une augmentation de la réflexion, indiquée par les zones plus claires sur les photos.

**Ces revêtements sont donc moins adaptés que les deux systèmes de référence, cependant on peut remarquer qu'il ne semble pas exister d'effet dramatique de la porosité par rapport à la matrice sans CTAB.**

Une étude plus approfondie de l'influence de différents paramètres est nécessaire pour améliorer ce résultat : nature chimique du silane utilisé pour synthétiser le réseau (caractère fragile de la matrice), volumes microporeux, mésoporeux, coefficient de friction (interactions avec la pointe)...

### 4.4.3 Résultats aux tests empiriques d'usure

Les tests d'usure sont présentés dans l'annexe 4. Ils permettent de comparer les verres entre eux, en termes de résistance à l'abrasion et d'adhérence des couches de l'anti-reflets entre elles et au vernis. Les résultats sont reportés dans le tableau 4.5.

Empilement	Bayer	Paille de fer	N10cps	Scotch
Bicouche à bas indice mésoporeux	1,9	5 fines rayures	> 120 sollicitations fines rayures	aucun décollement
Bicouche sol-gel "dense"	2-3	3 fines rayures	> 120 sollicitations fines rayures	aucun décollement

TAB. 4.5 – Résultats aux tests empiriques d'usure du bicouche à bas indice mésoporeux, en comparaison avec le bicouche sol-gel "dense".

Ces résultats témoignent d'une bonne adhérence des couches de l'anti-reflets entre elles et sur le vernis. Aucun décollement des couches n'est observé. Ce résultat peut sembler contradictoire avec l'observation de l'endommagement des couches après une sollicitation par la pointe diamantée (rayure), cependant il faut tenir compte du fait que dans ces deux expériences, le mode de rupture est différent : les décollements observés précédemment ont lieu après rupture de la couche, en fond de rayure, suite à la déformation imposée par le substrat. Les tests d'usure permettent quant à eux de véritablement tester l'adhérence de la couche dans l'empilement.

La résistance à l'abrasion est un peu plus faible que dans le cas où le bas indice est une couche sol-gel "dense", mais les résultats sont très encourageants, surtout compte tenu de la forte porosité de ces couches.

## 4.5 Conclusion

Les couches mésoporeuses élaborées au cours de ce travail ont été intégrées en tant que couches bas indice dans un anti-reflets bicouche interférentiel. Par rapport à un film bas indice "dense" élaboré par voie sol-gel, la forte diminution d'indice apportée par la porosité des couches mésoporeuses a permis de nettement améliorer les performances optiques. Les coefficients de réflexion atteints sont au moins aussi performants que ceux obtenus grâce à un anti-reflets multicouche déposé par évaporation sous vide, qui est la solution traditionnellement adoptée.

Le traitement hydrophobe des couches mésoporeuses, en évitant l'adsorption d'eau, permet dans une certaine mesure de stabiliser l'indice de réfraction. Les systèmes anti-reflets étant très sensibles à de faibles variations d'indice, cette stabilisation d'indice est aisément notable sur la propriété anti-reflets. Ainsi, l'échelle de temps d'évolution d'un bicouche à bas indice mésoporeux passe de quelques heures dans le cas où le film mésoporeux est hydrophile à quelques semaines voire quelques mois avec un film mésoporeux hydrophobe. A long terme, il existe cependant une augmentation d'indice des films mésoporeux hydrophobes, causée par l'adsorption de molécules organiques. Il faut noter que ces molécules peuvent être évacuées des films par lavage dans un solvant. Le greffage de groupements fluorés devrait améliorer encore ce résultat.

L'évaluation complète de l'anti-reflets ainsi préparé nécessite également d'examiner la résistance à la rayure de l'empilement optique complet. Le comportement mécanique des couches considérées individuellement peut être estimé par des mesures de nanoindentation, qui doivent cependant être prises avec précaution compte tenu de l'endommagement causé par l'indentation. Bien que très poreux, les films mésoporeux possèdent des propriétés mécaniques honorables, prometteuses pour leur utilisation pratique. Leur comportement est proche de celui de la matrice dont ils sont constitués (rigidité importante puis rupture). La résistance à l'abrasion de ces couches est donc un peu moins bonne que celle de l'empilement sol-gel "dense". La solution consisterait à améliorer les propriétés de la matrice pour la rendre moins fragile, par exemple en utilisant d'autres précurseurs que le TEOS.

L'adhérence des couches de l'anti-reflets entre elles et sur le vernis est excellente, comparable au cas d'un bicouche sol-gel à bas indice "dense". Les films mésoporeux semblent donc très prometteurs pour l'amélioration des anti-reflets élaborés par voie sol-gel.

## Bibliographie

- [1] S. Yu, T. K. S. Wong, K. Pita, and X. Hu, "Synthesis of organically modified mesoporous silica as a low dielectric constant intermetal dielectric," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 20, no. 5, pp. 2036–2042, 2002.
- [2] C.-M. Yang, A.-T. Cho, F.-M. Pan, T.-G. Tsai, and K. J. Chao, "Spin-on mesoporous silica films with ultralow dielectric constants, ordered pore structures, and hydrophobic surfaces," *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 14, pp. 1099–1102, 2001.
- [3] M. C. Bautista and A. Morales, "Silica antireflective films on glass produced by the sol-gel method," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 80, pp. 217–225, 2003.
- [4] D. Chen, "Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes : a review," *Sol. Energy Mater.*, vol. 68, pp. 313–336, 2001.
- [5] X. Li, J. C. Birnbaum, R. E. Williford, G. E. Fryxell, C. A. Coyle, G. C. Dunham, and S. Baskaran, "Effect of humidity treatments on porosity and mechanical integrity of mesoporous silica films," *Chem. Commun.*, pp. 2054–2055, 2003.
- [6] S. B. Jung, C.-K. Han, and H.-H. Park, "Electrical and mechanical properties of surfactant-templated mesoporous silica thin films using Brij-76 surfactant," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 244, pp. 47–50, 2005.
- [7] S. Baskaran, J. Liu, K. Domansky, N. Kohler, X. Li, C. Coyle, G. E. Fryxell, S. Thevuthasan, and R. E. Williford, "Low dielectric constant mesoporous silica films through molecularly templated synthesis," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 4, pp. 291–294, 2000.
- [8] E. Craven, S. Besson, M. Klotz, T. Gacoin, J.-P. Boilot, and E. Barthel, "How can nanoparticles change the mechanical resistance of ordered mesoporous thin films?," *Studies Surf. Sci. Catal.*, vol. 146, pp. 535–538, 2003.
- [9] H. Fan, H. R. Bentley, K. R. Kathan, P. Clem, Y. Lu, and C. J. Brinker, "Self-assembled aerogel-like low-dielectric constant films," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 285, pp. 79–83, 2001.
- [10] R. E. Williford, X. S. Li, R. S. Addleman, G. E. Fryxell, S. Baskaran, J. C. Birnbaum, C. Coyle, T. S. Zemanian, C. Wang, and A. R. Courtney, "Mechanical stability of templated mesoporous silica thin films," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 85, pp. 260–266, 2005.
- [11] M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, K. Maex, D. Shamiryan, and F. N. Dultsev, "Method and apparatus for characterization of porous films," *Patent no. US2003/0094032 A1*, May 2003.
- [12] C. Murray, C. Flannery, I. Streiter, S. E. Schulz, M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, C. Himcinschi, M. Friedrich, D. R. T. Zahn, and T. Gessner, "Comparison of techniques to characterize the density, porosity and elastic modulus of porous low-k SiO<sub>2</sub> xerogel films," *Microelectron. Eng.*, vol. 60, pp. 133–141, 2002.
- [13] D. Desplandier-Giscard, A. Galarneau, F. D. Renzo, and F. Fajula, "Mechanical strength of nanosized hexagonal silica honeycombs," *Materials Science and Engineering C*, vol. 23, pp. 727–732, 2003.

- 
- [14] A. Galarneau, D. Desplantier-Giscard, F. D. Renzo, and F. Fajula, "Thermal and mechanical stability of micelle-templated silica supports for catalysis," *Catalysis Today*, vol. 68, pp. 191–200, 2001.





# Conclusion

L'objectif de cette thèse était d'utiliser des films de silice fortement poreux, préparés par le procédé sol-gel, afin d'élaborer une couche à bas indice de réfraction, en vue d'améliorer l'efficacité des anti-reflets actuels en optique ophtalmique. La couche bas indice étant destinée à être la plus exposée aux sollicitations mécaniques, nous avons cherché à élaborer des couches possédant une résistance mécanique convenable, tout en étant les plus poreuses possible. Par ailleurs, un travail de fonctionnalisation de la silice a été mené pour limiter la contamination des films, à l'origine d'une détérioration des propriétés anti-reflets. Nous avons donc été amenés à synthétiser des films à matrice hydrophobe.

Dans un premier temps, la question de la répartition des pores la plus favorable en termes de tenue mécanique (pour un volume poreux donné) s'est posée. Nous avons recensé l'ensemble des méthodes d'élaboration de couches de silice poreuse par le procédé sol-gel. Ces matériaux peuvent être classés en deux grandes catégories :

- les matériaux à porosité constitutive, pour lesquels la porosité provient du procédé de synthèse. Par exemple, l'hydrolyse-condensation du TEOS en milieu acide peut conduire à la formation d'amas fractals, dont la porosité croît avec la taille. Des couches formées à partir de ce type d'amas possèdent une distribution en taille de pores très large.
- les matériaux à porosité par empreinte résultent quant à eux de l'incorporation au sol (avant dépôt) d'une entité organique qui sera éliminée par la suite. L'empreinte de cet agent porogène conduit à la formation de mésopores dont la taille et la forme dépendent de l'entité organique utilisée.

Pour un volume poreux donné, nous avons vu que les couches à porosité par empreinte présentent vraisemblablement une meilleure cohésion du réseau de silice que les couches à porosité constitutive. Par conséquent, leurs propriétés mécaniques sont probablement meilleures. Nous nous sommes donc intéressés par la suite à ces films mésoporeux par empreinte.

En particulier, nous avons choisi de préparer des films mésoporeux structurés avec des tensioactifs. L'utilisation d'empreintes micellaires auto-organisées offre en effet la possibilité de synthétiser des films ordonnés, c'est-à-dire à mésoporosité monodisperse et organisée. Ceci garantit une répartition homogène des mésopores au sein du film. Par ailleurs, l'étude expérimentale

tale de ces couches est facilitée : contrôle de la reproductibilité des synthèses, caractérisation de l'évolution des structures suite aux différents traitements (diminution d'épaisseur, dégradation de la structure...). Cependant, l'effet bénéfique de l'organisation des mésopores sur les propriétés mécaniques reste à démontrer.

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé des films mésoporeux organisés à matrice de silice et à matrice hybride organique-inorganique. Deux agents structurants ont été utilisés : un tensioactif cationique, le CTAB, et un copolymère à blocs, le PE6800. Diverses mésostructures ont ainsi été élaborées. L'étude approfondie des conditions d'obtention de structures bien ordonnées a mis en évidence que le mécanisme de synthèse des films dépend de la nature de la phase micellaire. Si celle-ci est thermodynamiquement stable, les films sont organisés pourvu que les amas contenus dans le sol ne soient pas trop gros (pour ne pas perturber la distance d'équilibre entre micelles).

En revanche, si la phase micellaire ne figure pas dans le diagramme de phases du tensioactif à l'équilibre, les films obtenus sont structurés à condition que les amas gélifient suffisamment vite. Dans le cas des films à matrice de silice, ceci impose des conditions sur la taille moyenne et la réactivité des amas. Ces facteurs sont contrôlés par le temps de mûrissement du sol, qui régit la croissance des amas, et le taux d'humidité pendant le dépôt, qui influence la vitesse de gélification en déplaçant l'équilibre de la réaction de condensation.

Dans le cas des films à matrice hybride, la stabilisation de phases micellaires transitoires nécessite la préparation d'amas dont la morphologie est la plus proche possible de celle des amas de silice. Ceci exclut la préparation du sol par hydrolyse et condensation simultanées de précurseurs (co-condensation). Nous avons donc mis au point une synthèse originale, qui exploite les propriétés des amas de silice précédemment préparés. Cette synthèse se décompose en deux étapes, avec l'ajout d'un organosilane hydrolysé au sol de silice. De cette façon, la diffusion de l'organosilane au sein des amas de silice perturbe peu leur vitesse de gélification. Ainsi, dans le système CTAB-MTEOS-TEOS, différentes phases structurées ont pu être préparées, comportant jusqu'à 50% de MTEOS, c'est-à-dire bien au-delà de la limite à 25% mentionnée dans la littérature.

Une fois les films mésostructurés obtenus, nous avons étudié différentes méthodes d'élimination du tensioactif, notamment des techniques à basse température, en veillant à minimiser le retrait (synonyme de densification). La structure hexagonale 3D, synthétisée avec le CTAB, est particulièrement intéressante car elle offre un bon compromis entre une porosité élevée et une robustesse acceptable.

Grâce à cette structure, les valeurs de porosité atteintes sont de l'ordre de 50%, avec une

contribution non négligeable de la microporosité (environ un tiers de la porosité totale). Les valeurs d'indice obtenues valent entre 1,20 et 1,30, ce qui convient tout à fait pour améliorer l'efficacité des anti-reflets.

La caractérisation par porosimétrie ellipsométrique des films de silice de structure hexagonale 3D a montré que leur porosité est entièrement ouverte sur l'extérieur. Leur surface spécifique étant couverte de silanols, ces couches sont très rapidement contaminées par les molécules environnantes, notamment l'eau, ce qui induit une augmentation de l'indice très rapide (en quelques jours). Différents traitements hydrophobes ont donc été étudiés. Le greffage post-synthétique, effectué en phase vapeur ou liquide, permet l'élimination de la majeure partie des silanols. Les films les plus hydrophobes sont obtenus par greffage post-synthétique de l'hexaméthylidisilazane (HMDS) sur les films à matrice hybride MTEOS-TEOS. Ces films possédant également l'indice le plus bas, ils apparaissent comme les plus intéressants pour la préparation de couches bas indice stables.

Grâce à ces traitements, nous sommes donc parvenus à stabiliser l'indice des films sur une durée de plusieurs semaines. La stabilisation complète reste cependant à effectuer car les couches présentent une bonne affinité envers les molécules organiques. La fonctionnalisation à l'aide de molécules portant des groupements fluorés ainsi qu'une encapsulation plus efficace que celle déjà utilisée dans ce travail sont des solutions à envisager.

Enfin, nous avons montré que la mise en œuvre d'une couche mésoporeuse hydrophobe en tant que couche à bas indice de réfraction d'un anti-reflets interférentiel apporte une amélioration significative de l'efficacité par rapport à une couche sol-gel dense. Les performances mécaniques du système incluant la couche mésoporeuse sont cependant un peu moins bonnes, probablement à cause du caractère fragile de la matrice. L'augmentation du caractère organique de la couche, notamment grâce à l'utilisation d'un organosilane à longue chaîne pour assouplir le réseau ou d'organosilanes "pontés", devrait améliorer ce résultat.

Ce travail de thèse a donné lieu à une demande de brevet, cinq publications et deux communications orales dans des congrès internationaux.

### Publications

#### "Ordered mesoporous organosilica films"

M. Matheron, T. Gacoin, J.-P. Boilot, A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, J. Rivory, A. Jimenez and J. Biteau *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2005**, vol. 156, pp. 327-334

#### "Mesoporous 3D-hexagonal organosilicate films : post-synthesis grafting vs. direct synthesis"

M. Matheron, A. Bourgeois, T. Gacoin, A. Brunet-Bruneau, P.-A. Albouy, J.-P. Boilot, J. Biteau and P. Lacan *Thin Solid Films* **2005**  
doi :10.1016/j.tsf.2005.08.262

#### "Highly ordered CTAB-templated organosilicate films"

M. Matheron, A. Bourgeois, T. Gacoin, A. Brunet-Bruneau, P.-A. Albouy, J. Biteau and J.-P. Boilot *J. Mater. Chem.* **2005**  
doi :10.1039/b510554d

#### "Adsorption and desorption isotherms at ambient temperature obtained by ellipsometric porosimetry to probe micropores in ordered mesoporous silica films"

A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, S. Fisson, J. Rivory, M. Matheron, T. Gacoin and J.-P. Boilot *Adsorption* **2005**, vol. 11, pp. 195-199.

#### "Nanoparticules pour l'optique. Synthèse, fonctionnalisation et matériaux"

J.-P. Boilot, T. Gacoin, K. Lahlil, V. Buissette, D. Giaume et M. Matheron  
*L'Actualité Chimique* octobre-novembre 2005, n° 290-291, pp. 69-73.

**Communications orales**

"Ordered mesoporous organosilicate films : post-synthesis grafting vs. direct synthesis"

M. Matheron, T. Gacoin, J.-P. Boilot, A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau and P.-A. Albouy  
E-MRS 2005 Spring Meeting, Strasbourg, France, June 2nd.

"Ordered mesoporous organosilicate films : post-synthesis grafting vs. direct synthesis"

M. Matheron, T. Gacoin, J.-P. Boilot, A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau and P.-A. Albouy  
Nano-IV, Niagara Falls, Ontario, Canada, June 9th, 2005.

**Communication par affiche**

"Adsorption and desorption isotherms at ambient temperature to probe microporosity in ordered mesoporous silica films"

A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, S. Fisson, M. Matheron, T. Gacoin, J.-P. Boilot and J. Rivory  
8th International Conference on Fundamentals of Adsorption, Phoenix, Arizona, USA, May 23-28, 2004.



# Annexe A

## Techniques de caractérisation structurale

Les films synthétisés au cours de ce travail sont structurés à l'échelle nanométrique et présentent différents arrangements périodiques de micelles ou de mésopores. Ils ont été élaborés suivant un protocole mis au point par Sophie Besson. Son travail de thèse a notamment consisté à identifier et caractériser ces structures, en combinant différentes techniques complémentaires : diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano, GISAXS (diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante) et microscopie électronique en transmission.<sup>1-3</sup>

Cette annexe présente les techniques utilisées pour caractériser l'organisation des micelles ou des mésopores au sein des films : qualité de l'organisation, nature de la structure cristallographique tridimensionnelle, détermination des paramètres de maille des structures. Etant donné que nous utilisons la synthèse mise au point précédemment pour élaborer ces films, il nous suffira de vérifier que les structures synthétisées sont bien celles attendues.

### A.1 Diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano

Les diagrammes de diffraction sont enregistrés sur un diffractomètre Philips X'Pert avec la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 0,154$  nm, tension 45 kV, intensité 40 mA).

La diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) renseigne sur le degré d'organisation des films mais pas sur la nature de la structure cristallographique. En effet, les films sont le plus souvent texturés, avec une orientation préférentielle d'une famille de plans cristallins parallèlement au substrat. Dans cette géométrie de mesure, seule la famille de plans réticulaires parallèle au substrat se trouve alors en configuration de diffraction. Les diagrammes de diffraction correspondants ne comportent donc qu'un seul pic de Bragg et ses harmoniques

- 
1. S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, C. Jacquiod and J.-P. Boilot *J. Mater. Chem.*, vol. 13, pp. 404-409, 2003
  2. S. Besson, T. Gacoin, C. Jacquiod, C. Ricolleau, D. Babonneau and J.-P. Boilot *J. Mater. Chem.*, vol. 10, no. 6, pp. 1331-1336, 2000
  3. S. Besson, C. Ricolleau, T. Gacoin, C. Jacquiod and J.-P. Boilot *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 51, pp. 12095-12097, 2000

(cf. figure A.1), ce qui ne permet pas l'identification des structures.

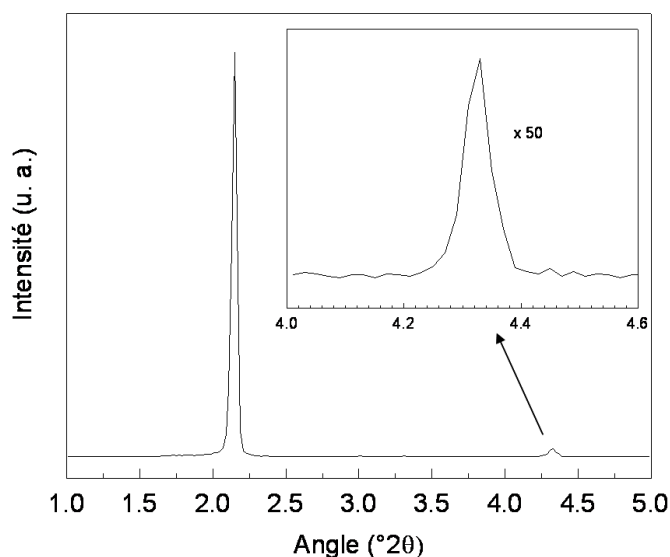


FIG. A.1 – Diagramme de diffraction d'un film texturé, en géométrie Bragg-Brentano.

C'est grâce à la diffraction des rayons X en incidence rasante combinée à la microscopie électronique en transmission que le groupe d'espace des différentes phases a pu être identifié. Cependant, dans notre cas, nous pouvons utiliser la diffraction des rayons X en géométrie Bragg-Brentano pour déterminer si les structures synthétisées sont bien celles attendues.

En effet, les films structurés par le PE6800 ne donnent qu'une seule structure, il n'y a donc pas d'ambiguïté possible. La figure A.2 montre, pour les films structurés par le CTAB, les diagrammes caractéristiques des trois structures attendues : hexagonale 3D, cubique et hexagonale 2D.

La structure cubique est la seule des trois à ne pas être entièrement texturée, si bien que trois pics de Bragg apparaissent dans le diagramme. Les distances correspondantes sont dans un rapport tel que  $\frac{d_{211}}{d_{210}} = \sqrt{\frac{5}{6}}$ . (Le pic (200) n'apparaît pas toujours.) Cette phase est donc facilement identifiable. Par ailleurs, les structures hexagonales 3D et 2D ont des domaines d'existence éloignés (rapports molaires CTAB/TEOS très différents). Les angles  $\theta_{0002}$  et  $\theta_{02}$  qui leur correspondent sont bien distincts. Il n'y a donc aucune ambiguïté à utiliser cette technique de caractérisation pour identifier les structures formées.

Cette technique permet également de quantifier la qualité de l'organisation des films synthétisés. En effet, la longueur de cohérence  $l$  des domaines cristallins peut être calculée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de Bragg, selon la formule de Scherrer :<sup>4</sup>

4. A. Guinier *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod, 1956



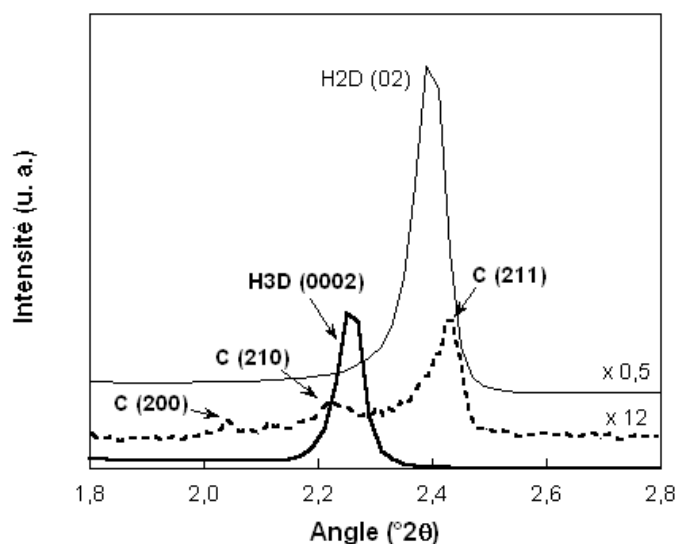


FIG. A.2 – Diagrammes de diffraction, en géométrie  $\theta$ - $2\theta$ , des films structurés élaborés avec le CTAB : structures hexagonale 3D, cubique, et hexagonale 2D.

$$l = K \frac{\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta}$$

où  $\theta$  est l'angle de Bragg,  $\Delta(2\theta)$  la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg (en radians) et  $K$  un facteur géométrique (0,9 pour un modèle sphérique).

La résolution de l'appareil correspond à des tailles de domaines de 200 nm. La taille des domaines organisés sera comparée à l'épaisseur du film pour évaluer l'étendue de l'organisation suivant la direction perpendiculaire au plan du film.

## A.2 Diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS)

Les expériences de GISAXS ont été effectuées en collaboration avec Pierre-Antoine Albouy, du Laboratoire de Physique des Solides à Orsay. Cette technique est très employée depuis quelques années pour la caractérisation de la structure cristallographique de films mésoporeux ordonnés.<sup>2,5,6</sup>

La figure A.3 illustre le principe de la mesure.<sup>7</sup> Le faisceau de rayons X (raie  $K_\alpha$  du cuivre) est envoyé sur l'échantillon sous une incidence rasante, légèrement supérieure à l'angle critique

5. D. Grosso, A. R. Balkenende, P.-A. Albouy, M. Lavergne, L. Mazerolles and F. Babonneau *J. Mater. Chem.*, vol. 10, no. 9, pp. 2085-2089, 2000

6. M. Klotz, P.-A. Albouy, A. Ayrat, C. Ménager, D. Grosso, A. Van der Lee, V. Cabuil, F. Babonneau and C. Guizard *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 6, pp. 1721-1728, 2000

7. S. Besson *Films organisés de silice mésoporeuse : synthèse, caractérisation structurale et utilisation pour la croissance de nanoparticules*, Thèse de Doctorat de l'Ecole Polytechnique, 2000

$\alpha_c$  pour lequel il y a réflexion totale. Le faisceau se propage dans le film et est diffracté par la structure. Le signal est récupéré sur un détecteur bidimensionnel (*image plate*). La distance échantillon-détecteur vaut typiquement 400 mm.

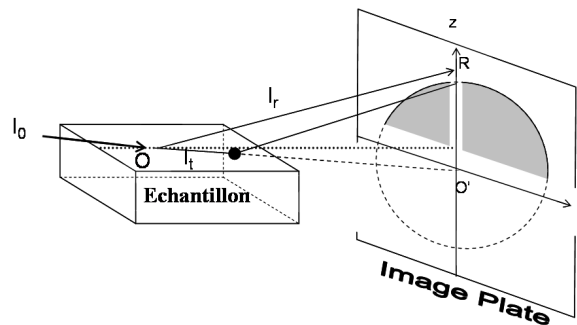


FIG. A.3 – Représentation schématique d'une expérience de GISAXS.

Les clichés de GISAXS sont constitués par la superposition des coupes du réseau réciproque perpendiculaires au plan du film et au plan d'incidence. Chaque cliché est caractéristique d'une structure. On peut évaluer de façon quantitative les paramètres dans et hors du plan, et donc les déformations subies par la structure au cours du séchage et/ou du traitement ultérieur, par rapport à la phase micellaire idéale dont la structure dérive.

### A.3 Microscopie électronique en transmission

Les observations ont été effectuées au Laboratoire des Solides Irradiés à l'Ecole Polytechnique, sur un microscope Philips CM30 fonctionnant à 300 kV. Les films mésoporeux sont observés localement, en vue plane, c'est-à-dire avec le faisceau d'électrons perpendiculaire au plan du film. Les vues planes permettent d'observer le réseau réciproque dans le plan du film, donc de déterminer les paramètres de la structure dans le plan. Cette technique informe également sur la longueur de cohérence des domaines dans le plan.

La préparation des échantillons est la suivante : les films sont déposés par spin-coating sur une grille de microscopie maintenue sur une lame de verre par deux fines bandes de scotch. L'épaisseur des films est ajustée à 100-200 nm par dilution pour les rendre transparents aux électrons.

## Annexe B

# Mesure de l'indice de réfraction par ellipsométrie spectroscopique UV-visible à modulation de phase

Les mesures ont été effectuées au Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces à l'Ecole Polytechnique.

L'ellipsométrie UV-visible permet de mesurer l'indice et l'épaisseur de couches minces déposées sur des substrats. On peut en déduire des valeurs de variation d'épaisseur au cours des différents traitements.

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation optique de surfaces et de couches minces, fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur la surface de l'échantillon (d'où son nom). La figure B.1 illustre le cas d'une onde se réfléchissant sur une interface entre deux milieux semi-infinis.

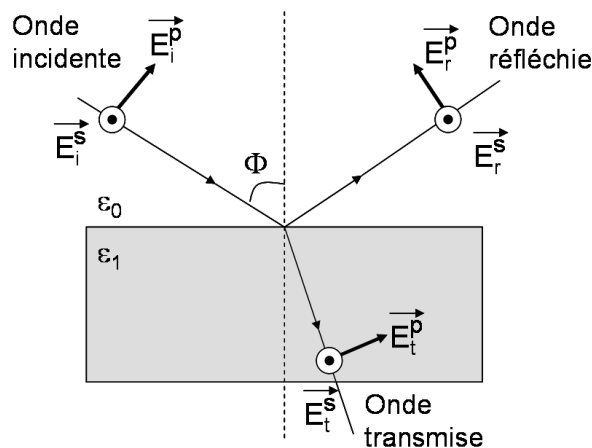


FIG. B.1 – Réflexion d'une onde plane à l'interface entre deux milieux semi-infinis. La composante  $p$  du champ électrique est contenue dans le plan d'incidence ; la composante  $s$  y est perpendiculaire.

Les composantes  $p$  et  $s$  du champ électrique incident ne sont pas réfléchies de la même façon. En ellipsométrie, on mesure le rapport des coefficients de réflexion  $r_p$  et  $r_s$ , qui sont reliés aux constantes diélectriques  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  des milieux. Ce rapport est mesuré par l'intermédiaire de deux angles, notés  $\Psi$  et  $\Delta$  :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}$$

Lorsque l'échantillon est constitué d'une couche déposée sur un substrat semi-infini, il y a non seulement réflexion à la surface de la couche, mais aussi à l'interface couche-substrat.  $\Psi$  et  $\Delta$  sont alors fonctions de :

- la constante diélectrique de la couche  $\varepsilon = (n + ik)^2$  ;
- la constante diélectrique du substrat ;
- l'épaisseur  $e$  de la couche ;
- l'angle d'incidence  $\Phi$  ;
- la longueur d'onde.

La fonction diélectrique mesurée par  $\Psi$  et  $\Delta$  est une convolution de la fonction diélectrique du substrat et de celle du film. Les données recueillies ne sont pas des expressions analytiques simples de  $n$ ,  $k$  et  $e$ . Il faut donc utiliser une méthode d'ajustement d'un modèle sur les données expérimentales. Pour ce faire, on utilise le logiciel Elli44 développé par la société Jobin-Yvon. L'échantillon est modélisé par un substrat semi-infini (silicium cristallin) sur lequel est déposée une couche constituée de silice fondue et de vide. La loi de mélange utilisée pour modéliser la fonction diélectrique équivalente du système est l'approximation du milieu effectif de Bruggeman avec un facteur d'écran  $q = 2$  (milieu isotrope). La fonction diélectrique de la silice est tabulée dans un fichier de référence.

Les paramètres ajustables du modèle sont la fraction volumique de silice, l'épaisseur du film et éventuellement sa rugosité. L'ajustement des paramètres sur les points expérimentaux par un algorithme itératif (méthode des moindres carrés) permet de définir la composition du film modèle dont la fonction diélectrique se rapproche le plus de celle du film "réel". L'indice est alors obtenu en utilisant l'approximation linéaire :

$$n = f + (1-f) n_{SiO_2 \text{ fondue}}$$

où  $f$  est la fraction volumique de vide. Il faut noter que  $f$  n'est pas exactement égale à la porosité du film étant donné que l'indice du squelette n'est pas assimilable à celui de la silice fondue.<sup>8</sup> Dans ce document, les indices sont donnés à 633 nm, à  $\pm 0,002$  unités près. Les épaisseurs mesurées sont typiquement de l'ordre de 100-300 nm  $\pm 1$  à 2 nm.

---

8. A. Brunet-Bruneau, S. Besson, T. Gacoin, J.-P. Boilot and J. Rivory *Thin Solid Films*, vol. 447-448, pp. 51-55, 2004

La figure B.2 montre le dispositif expérimental de mesure. Il s'agit d'un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase (UVISEL, de marque Jobin-Yvon). Les mesures sont effectuées dans le visible et le proche UV (entre 1,5 et 4,7 eV, soit  $\lambda = 260\text{-}825\text{ nm}$ ), sous une incidence de  $70^\circ$ .

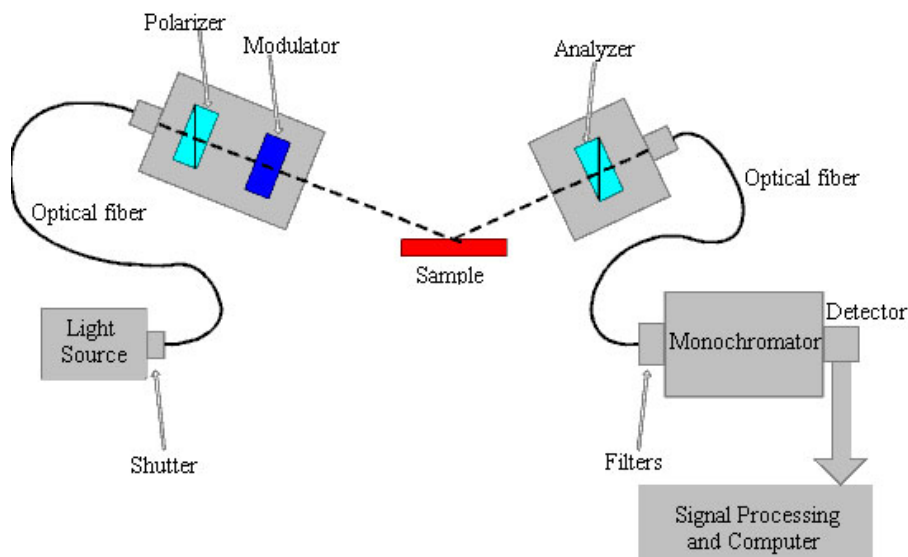


FIG. B.2 – Montage optique de l'ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase. Source : <http://www.jobinyvon.fr/frdivisions/TFilms/coretech.htm>.

La source est une lampe au xénon, qui émet une lumière non polarisée. Le faisceau est focalisé sur l'entrée d'une fibre optique, puis passe à travers un polariseur linéaire. Son état de polarisation est ensuite modulé par un modulateur photoélastique (élément biréfringent) qui induit un déphasage entre les deux composantes de l'onde transmise. Ce déphasage est variable dans le temps (variation sinusoïdale de la biréfringence à une fréquence  $\omega$  de 50 kHz).

Après réflexion sur l'échantillon, le faisceau est analysé par un second polariseur (analyseur). L'intensité lumineuse recueillie est convertie en signal électrique par un photomultiplicateur.

Le signal lumineux obtenu contient une composante continue et des harmoniques de la fréquence  $\omega$ . La détection des composantes à  $\omega$  et  $2\omega$  rapportées à la composante continue permet de remonter à  $\Psi$  et  $\Delta$ .



# Annexe C

## Caractérisation de la morphologie poreuse

Une caractérisation rigoureuse de la porosité des films nécessite la combinaison de deux techniques : l'ellipsométrie infrarouge et la porosimétrie ellipsométrique. La première permet de déterminer l'indice du squelette de silice et la porosité totale des films, tandis que la seconde permet de quantifier les volumes micro et mésoporeux.

Cette étude a été effectuée en collaboration avec Alexis Bourgeois, Aline Brunet-Bruneau et Josette Rivory du Laboratoire d'Optique des Solides (UMR CNRS 7601 de l'Université Paris VI). La thèse d'Alexis Bourgeois a notamment consisté à concevoir le dispositif expérimental de porosimétrie ellipsométrique, et à mettre en évidence l'intérêt de cette technique pour l'étude de couches minces présentant des morphologies de pores très diverses.

### C.1 Ellipsométrie infrarouge

L'ellipsométrie infrarouge donne accès à la constante diélectrique  $\varepsilon$  du mésoporeux aux fréquences infrarouge ( $600\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$ ). Dans cette gamme d'énergie, on excite les modes de vibration des liaisons chimiques qui constituent le squelette de silice.

Les liaisons chimiques peuvent être modélisées par des dipôles. Le mode propre de vibration de ces dipôles est dédoublé en deux modes, appelés TO (transverse optique) et LO (longitudinal optique), dont les fréquences propres sont reliées aux parties réelle  $\varepsilon_1$  et imaginaire  $\varepsilon_2$  de la constante diélectrique.<sup>9,10</sup> Le maximum de  $\varepsilon_2$  est obtenu pour  $\omega_{TO}$ .  $\omega_{LO}$  est le zéro de  $\varepsilon_1$  pour lequel  $\varepsilon_2(\omega_{LO})$  est faible.

Pour le mode d'élongation de la liaison Si-O-Si dans la silice fondue, on a :

$$\omega_0 = 1110\text{ cm}^{-1}, \omega_{TO} = 1075\text{ cm}^{-1} \text{ et } \omega_{LO} = 1245\text{ cm}^{-1}.$$

---

9. A. Brunet-Bruneau, S. Fisson, G. Vuye and J. Rivory *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 10, pp. 7303-7309, 2000

10. A. Brunet-Bruneau, S. Fisson, B. Gallas, G. Vuye and J. Rivory *Thin Solid Films*, vol. 377-378, pp. 57-61, 2000

La valeur des fréquences propres  $\omega_{TO}$  et  $\omega_{LO}$  renseigne sur l'indice du squelette et la porosité totale.<sup>9,10</sup>

- $\omega_{TO}$  dépend uniquement de la densité du squelette et est indépendante de la fraction volumique de pores. La densité du squelette est reliée à l'indice par la relation de Clausius-Mossotti présentée dans le chapitre 1 ;
- $\omega_{LO}$  est sensible à la porosité totale mais évolue peu avec la densité du squelette.

La relation de dispersion de l'indice donne ensuite la valeur de l'indice du squelette dans le visible. Il suffit donc de mesurer  $\omega_{TO}$  ou  $\omega_{LO}$  pour obtenir l'indice du squelette  $n_{sk}$  et la porosité totale  $p$ .

Cette technique est à notre connaissance l'une des seules, avec la réflectivité des rayons X, à permettre de quantifier rigoureusement la porosité. Par exemple, les techniques porosimétriques appliquées aux poudres prennent toujours comme valeur de masse volumique du squelette la valeur tabulée ( $2,2 \text{ g/cm}^3$ ).

## C.2 Porosimétrie ellipsométrique

A cause de la faible quantité de matière que représentent les films, les techniques classiques de porosimétrie d'adsorption (techniques volumétriques) sont difficilement applicables. La porosimétrie ellipsométrique permet d'obtenir des isothermes d'adsorption sur des couches minces, en déterminant par une mesure ellipsométrique les quantités adsorbées.<sup>11</sup> Lors de l'adsorption, du fait de la taille nanométrique des pores, l'adsorbat condense à une pression  $P$  inférieure à sa pression de vapeur saturante  $P_0$ . La densité de l'adsorbat, et donc son indice de réfraction, augmentent sensiblement, ce qui change les propriétés optiques du film.

Le schéma du montage est représenté sur la figure C.1.

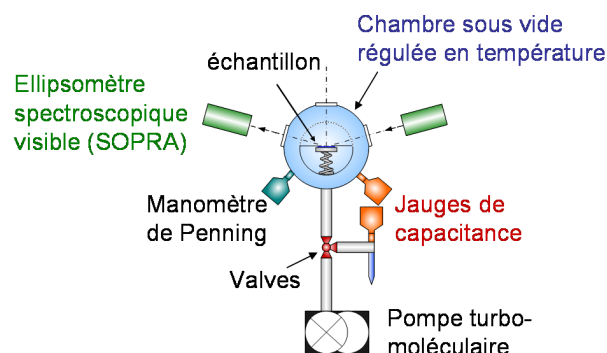


FIG. C.1 – Schéma du montage de porosimétrie ellipsométrique.

11. M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, V. G. Polovinkin and F. N. Dultsev *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 18, no. 3, pp. 1385-1391, 2000



L'échantillon est placé dans une cellule sous vide, régulée en température (proche de l'ambiante). La cellule est pompée jusqu'à  $10^{-7}$  Torr. Une première mesure ellipsométrique est effectuée. La pression de vapeur  $P$  dans l'enceinte est ensuite augmentée pas à pas jusqu'à saturation  $P_0$  pour obtenir la branche d'adsorption, puis la pression est diminuée pour mesurer la désorption. Après chaque étape d'équilibrage de la pression, une mesure ellipsométrique est effectuée (sous une incidence de  $75^\circ$ ).

L'indice mesuré est de la forme :

$$n = (1 - p)n_{sk} + xpn_{liq} + (1 - x)pn_{vap}$$

où  $x$  est le taux de remplissage de la porosité ( $0 \leq x \leq 1$ ). L'indice du squelette et la porosité sont connus grâce à une mesure préalable d'ellipsométrie infrarouge. L'indice de la vapeur  $n_{vap}$  est pris égal à 1 (faible densité). Lorsque l'adsorbat a condensé dans les pores, on suppose que son indice  $n_{liq}$  est égal à celui du liquide "bulk" (macroscopique).

L'indice mesuré est alors directement relié au taux de remplissage et nous obtenons des courbes telles que celle représentée sur la figure C.2.

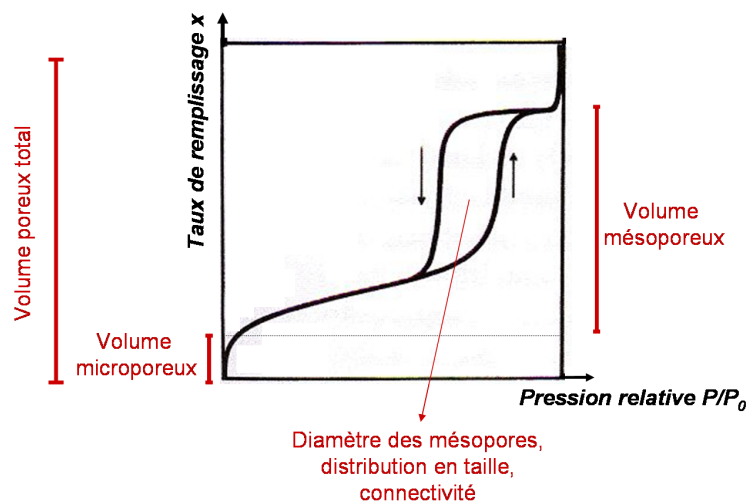


FIG. C.2 – Représentation schématique des isothermes obtenues et des données que l'on peut en déduire.

Ces courbes sont interprétées de la même façon que les isothermes d'adsorption obtenues sur des poudres.<sup>12</sup> En particulier :

- Les pores se remplissent par ordre croissant de taille. La condensation à faible pression (branche verticale confondue avec l'axe des ordonnées) est associée au remplissage des micropores. L'adsorbat condense dans les mésopores à une pression intermédiaire. On peut donc quantifier les volumes micro et mésoporeux.

12. F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing *Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications*, Academic Press, 1999

- Plus le saut d'indice est vertical, plus la distribution en taille de pores est étroite.
- Le taux de remplissage permet de déterminer le niveau d'accessibilité du mésoporeux, pour une molécule d'adsorbat donnée.
- La courbure de l'isotherme renseigne sur la force des interactions adsorbat/surface. Une isotherme concave comme celle présentée sur la figure C.2 est le signe de fortes interactions.
- La forme de l'hystérésis est délicate à analyser. Elle peut donner des indications sur la connectivité du réseau poreux.

Le diamètre des mésopores est déterminé par l'équation de Kelvin, qui relie la pression de condensation,  $P$ , à la courbure du ménisque :<sup>12</sup>

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{-2\gamma v_l}{RT r_K}$$

avec :

- $\gamma$  la tension de surface du liquide sur la surface du pore ;
- $v_l$  le volume molaire du liquide condensé dans le pore (supposé égal à celui du liquide "bulk") ;
- $r_K$  le rayon de courbure moyen du ménisque (rayon de Kelvin) ;
- $R$  la constante des gaz parfaits ;
- $T$  la température.

Pour des pores sphériques de rayon  $r$ ,  $1/r_K = 2/r$ . Le rayon des mésopores est obtenu en ajoutant à  $r$  l'épaisseur d'une monocouche d'adsorbat\*. Cette équation ne permet pas de déterminer la taille des micropores car elle n'est plus valide pour des diamètres inférieurs à 2 nm.

L'avantage d'utiliser une technique de détection optique de la condensation par rapport aux méthodes volumétriques réside dans la possibilité de détecter d'éventuelles inhomogénéités de composition selon la direction perpendiculaire au plan du film. De plus, la mesure simultanée de l'épaisseur permet de corriger le volume poreux par les éventuelles variations d'épaisseur au cours de l'adsorption.

---

\*On assimile la courbure du ménisque à celle du pore.

## Annexe D

# Détermination des propriétés mécaniques des couches

### D.1 Nanoindentation

Les mesures de nanoindentation ont été effectuées chez Essilor par Armel Jimenez. Ces mesures permettent de déterminer les caractéristiques mécaniques des couches minces : module d'élasticité ou module d'Young ( $E$ ) et dureté ( $H$ ). La mesure fait intervenir un indenteur, en l'occurrence une pointe fine, de taille nanométrique et de géométrie connue, qui applique une charge puis une décharge à la surface de la couche, et mesure en même temps le déplacement de la pointe. On obtient ainsi une courbe charge-déplacement, dont on déduit le module d'Young et la dureté. Le module d'Young traduit l'élasticité de la couche, et la dureté sa résistance à l'enfoncement de l'indenteur.

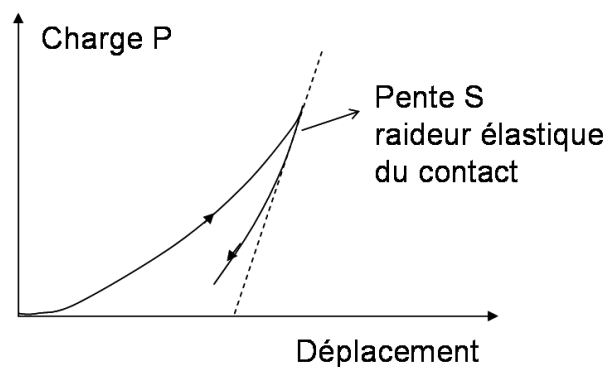


FIG. D.1 – Courbe charge-déplacement caractéristique au cours d'une charge-décharge.

Compte-tenu de la faible épaisseur de nos couches (entre 300 et 500 nm pour les films mesurés), l'indenteur utilisé est l'indenteur Berkovich. C'est un diamant pyramidal à trois faces, dont l'angle au sommet du cône équivalent (c'est-à-dire déplaçant le même volume de matière pour une profondeur donnée) vaut  $141,3^\circ$ . A l'échelle nanoscopique, cette pyramide n'est pas

parfaite, car il existe une différence entre le sommet théorique de la pyramide et son sommet réel. C'est ce que l'on appelle le *défaut de pointe* de l'indenteur. Cette notion est cruciale car elle intervient dans le calcul de l'aire de contact entre l'indenteur et le matériau, nécessaire au calcul de  $E$  et  $H$ . Le défaut de pointe est déterminé empiriquement par calibration. Sa valeur dépend des matériaux mesurés, ce qui peut paraître paradoxal. En réalité, changer la valeur du défaut de pointe permet de tenir compte des interactions entre la pointe et la surface de la couche. La valeur du défaut de pointe utilisée pour nos films est de 7 nm (même valeur que pour la silice fondue).

### **Détermination du module d'Young $E$**

Dans le domaine élastique, la contrainte  $\sigma$  est reliée à la déformation  $\varepsilon$  par une relation linéaire  $\sigma = E\varepsilon$ . Le matériau revient à son état initial sans déformation résiduelle. Plus le module d'Young est élevé, moins le matériau se déforme sous l'effet d'une charge donnée. Le module d'Young de quelques matériaux est présenté sur la figure D.2.

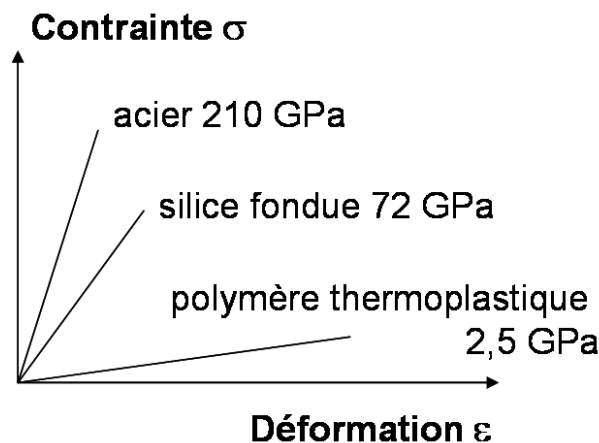


FIG. D.2 – Module d'Young de quelques matériaux.

Lors des mesures de nanoindentation, la courbe expérimentale charge-déplacement donne accès au module d'Young réduit  $E_r$  du matériau par l'intermédiaire de la pente  $S$  à la décharge, en début de déchargement (on suppose que les phénomènes qui entrent en jeu lors du retrait de l'indenteur sont essentiellement élastiques). Le module réduit est relié au module d'Young intrinsèque  $E$  du matériau par la relation suivante (en négligeant l'influence du diamant) :

$$E_r = E/(1-\nu^2)$$

où  $\nu$  est le coefficient de Poisson (typiquement 0,3). L'élasticité mesurée correspond au module d'Young réduit car la contrainte imposée dans la couche est triaxiale.

La pente à la décharge  $S$  est reliée au module réduit par la formule de Sneddon :<sup>13</sup>

$$E_r = \frac{S}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A}}$$

où  $A$  est l'aire projetée de la surface de contact entre l'indenteur et le matériau. Le défaut de pointe de l'indenteur doit être connu avec le plus de précision possible car il est nécessaire au calcul de l'aire de contact.

Compte tenu de l'étendue du champ de contraintes imposé par l'indenteur, il faudrait en théorie des films d'épaisseur supérieure à  $1 \mu\text{m}$  pour obtenir des résultats indépendants du substrat. En réalité nous mesurons une réponse composite film+substrat. Le modèle de Loubet permet de s'affranchir de l'influence du substrat.<sup>14</sup> Ce modèle assimile le système film+substrat à deux ressorts en série : la raideur du substrat étant connue, la mesure de la raideur équivalente du système permet d'obtenir celle de la couche mince. La figure D.3 montre l'avantage d'utiliser ce modèle.

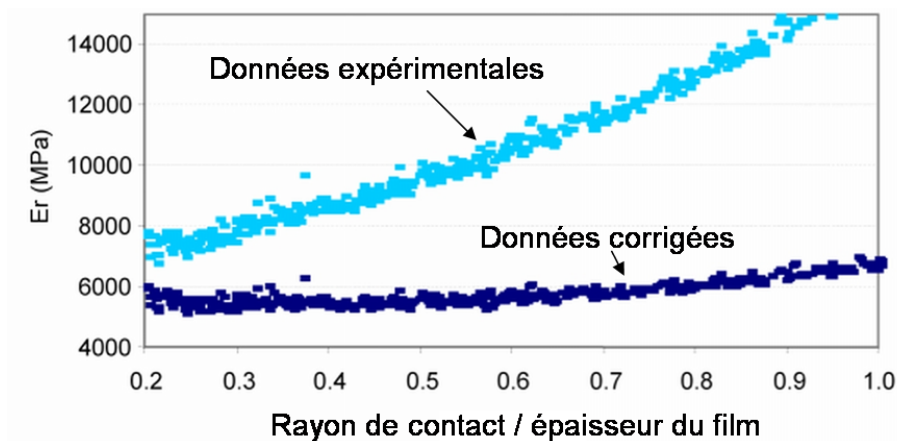


FIG. D.3 – Elimination de l'influence du substrat dans le calcul du module d'Young grâce au modèle de Loubet. La variable adimensionnelle portée en abscisse est proportionnelle à la profondeur d'indentation.

### Détermination de la dureté

La dureté n'est pas une propriété intrinsèque au matériau : elle dépend de la géométrie de l'indenteur utilisé. En effet, la dureté est le rapport de la charge appliquée,  $P$ , sur l'aire de contact entre l'indenteur et la couche :  $H = \frac{P}{A}$ . La dureté sera mesurée à une profondeur de pénétration inférieure à 10% de l'épaisseur du film afin d'obtenir une valeur indépendante du substrat.

13. I. N. Sneddon *Int. J. of Engin. Sci.*, vol. 3, pp. 47-57, 1965

14. S. Bec, A. Tonck, J.M. Georges and J.L. Loubet *Philosophical Magazine A*, vol. 74, no. 5, pp. 1061-1072, 1996

## D.2 Tests empiriques d'usure

Ces tests d'usure sont des tests empiriques normalisés, qui permettent de comparer les verres en termes de résistance à l'abrasion et de degré d'adhérence de l'anti-reflets sur le vernis anti-rayures ou des couches de l'anti-reflets entre elles.

### ***Bayer***

Il s'agit d'un test d'abrasion effectué sur une table oscillante contenant du sable calibré. Le niveau d'abrasion du verre est mesuré par diffusion, un rapport est effectué entre l'intensité de la diffusion d'un verre référence non traité et celle du verre testé. Plus la note est élevée, meilleur est le résultat.

### ***Paille de fer manuelle***

Ce test permet d'évaluer la résistance à l'abrasion. Le test est effectué avec une paille de fer manipulée dans des conditions normalisées (nombre d'allers-retours et force d'application). On observe l'intensité et la largeur des rayures engendrées, ainsi que le décollement éventuel des couches. Plus la note est basse, meilleur est le résultat.

### ***N10coups***

Le verre ophtalmique est frotté avec une gomme afin d'évaluer l'adhérence des couches de l'anti-reflets entre elles ou de l'anti-reflets sur le vernis.

### ***Adhérence scotch***

L'adhérence de l'anti-reflets au vernis est évaluée par un quadrillage au cutter sur la surface du verre, application d'un scotch normalisé puis décollement du scotch : le nombre et la nature des éléments décollés donnent une note. Ce test dépend par principe de la force d'adhésion entre le scotch et la surface du verre, et donc de l'énergie de surface et/ou de la rugosité de la surface du verre.